

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 1

1900

ANNULE
ANNULE



Cpmg

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

REDACTEUR: P. JACOBSON.

DREIUNDDREISSIGSTER JAHRGANG.

(1900)



BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

NW. KARLSTRASSE 11.

1900.

CPmg

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: P. JACOBSON.

DREIUNDDREISSIGSTER JAHRGANG.
(1900)

BAND I.



Protocoll der Sitzung vom	8. Januar	Seite
» » » »	22. »	» 229.
» » » »	12. Februar	» 451.
» » » »	26. »	» 609.
» » » »	12. März	» 721.
» » » »	26. »	» 818.
» » » »	9. April	» 1001.
» » » »	23. »	» 1177.

BERLIN.

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

N. W. CARLSTRASSE 11.

1900.

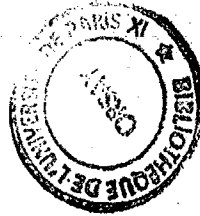
Tabelle der Atomgewichte,

aufgestellt von der Atomgewichte-Commission der Deutschen
chemischen Gesellschaft für das Jahr 1900.

O = 16.00

Aluminium	Al	27.1	Nickel	Ni	58.7
Antimon	Sb	120	Niobium	Nb	94
Argon	A	40	Osmium	Os	191
Arsen	As	75	Palladium	Pd	106
Baryum	Ba	137.4	Phosphor	P	31.0
Beryllium	Be	9.1	Platin	Pt	194.8
Blei	Pb	206.9	Praseodym	Pr	140.5
Bor	B	11	Quecksilber	Hg	200.8
Brom	Br	79.96	Rhodium	Rh	108.0
Cadmium	Cd	112.4	Rubidium	Rb	85.4
Caesium	Cs	133	Ruthenium	Ru	101.7
Calcium	Ca	40	Samarium	Sa	150
Cerium	Ce	140	Sauerstoff	O	16.00
Chlor	Cl	35.45	Scandium	Sc	44.1
Chrom	Cr	52.1	Schwefel	S	32.06
Eisen	Fe	56.0	Selen	Se	79.1
Erbium (?)	Er	166	Silber	Ag	107.98
Fluor	F	19	Silicium	Si	28.4
Gallium	Ga	70	Stickstoff	N	14.04
Germanium	Ge	72	Strontium	Sr	87.6
Gold	Au	197.2	Tantal	Ta	183
Helium	He	4	Tellur	Te	127
Indium	In	114	Thallium	Tl	204.1
Iridium	Ir	193.0	Thorium	Th	232.5
Jod	J	126.85	Titan	Ti	48.1
Kalium	K	39.15	Uran	U	239.5
Kobalt	Co	59.0	Vanadin	V	51.2
Kohlenstoff	C	12.00	Wasserstoff	H	1.01
Kupfer	Cu	63.6	Wismuth	Bi	208.5*
Lanthan	La	138	Wolfram	W	184
Lithium	Li	7.03	Ytterbium	Yb	178
Magnesium	Mg	24.36	Yttrium	Y	89
Mangan	Mn	55.0	Zink	Zn	65.4
Molybdän	Mo	96.0	Zinn	Su	118.5
Natrium	Na	23.05	Zirconium	Zr	90.7
Neodym	Nd	143.6			

Die Änderungen gegen die im Vorjahre herausgegebene Tabelle betreffen folgende Atomgewichte, welche früher geteilt hatten: Cd = 112, Co = 59, Nd = 144, Pr = 140, Th = 232, Zr = 90.6. — Bei Ni wurde das die Unsicherheit der Decimalstelle andeutende Zeichen ° gestrichen. Ferner sind bei A, He, Pr und Sa die Fragezeichen, welche die Elementar-natur dieser Körper in Zweifel setzten, weggefallen.



Sitzung vom 8. Januar 1900.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende begrüsst die Versammelten mit dem Wunsche, dass das neue Jahr — ob man es nun als letztes Jahr eines ablaufenden oder als erstes eines beginnenden Jahrhunderts deuten möge — den Mitgliedern und der Gesellschaft ein glückbringendes sein möge.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt sodann mit, dass die Gesellschaft zum Schlusse des abgelaufenen Jahres noch den Tod eines hervorragenden Mitgliedes zu beklagen gehabt hat.

CARL FRIEDRICH RAMMELSBERG,

Geh. Reg.-Rath und ord. Prof. an der Universität Berlin,

ist hochbetagt, in fast vollendetem 87. Lebensjahr am 28. December 1899 zu Gross-Lichterfelde bei Berlin nach längerer Krankheit sanft entschlafen.

Der Verstorbene hat unserer Gesellschaft seit ihrer Gründung angehört, und namentlich im ersten Jahrzehnt ihres Bestehens sich an ihren Arbeiten lebhaft betheiliget. An der Leitung der Gesellschaft nahm er 1870 und 1874 als Präsident, in den übrigen Jahren von 1868—1876 als Vice-Präsident theil.

Bei der hohen Altersgrenze, welche der Verstorbene erreichte, liegt seine Lebensarbeit seit längerer Zeit abgeschlossen vor uns. Nach drei Richtungen hat er als Lehrer und Forscher einen nachhaltigen Einfluss ausgeübt, in der Mineralchemie, der quantitativen Mineralanalyse und der Mineralogie und Krystallographie. Zomal in der Mineralchemie hat er länger als ein halbes Jahrhundert eine führende Stellung eingenommen. Er war es, der das erste chemische Unterrichtslaboratorium in Preussen eingerichtet hat. Seine Hand- und Lehr-Bücher der Mineralchemie, des chemischen Theils der Mineralogie und der Metallurgie, der quantitativen Analyse, der Krystallographie und krystallographischen Chemie haben zahlreiche Auflagen erlebt

und werden zum Theil noch heute benutzt und geschätzt. Zahllos sind die von ihm analysirten und nach allen Richtungen untersuchten Mineralien, und fast gleich zahlreich die Arbeiten auf anderen Gebieten der anorganischen Chemie.

Es liegt nicht in der Absicht, heute das Lebensbild des verdienten und bis in sein hohes Alter hinein rastlos thätigen Lehrers und Forschers zu zeichnen. Einem kürzlich gefassten Vorstandsbeschluss zu Folge, soll der Anzeige von dem Hinscheiden verstorbenen Mitglieder der Nachruf erst in einer späteren Sitzung folgen, um denselben so um so besser vorbereiten zu können. An der Würdigung seiner Verdienste von berufener Seite wird es dann dem Entschlafenen nicht fehlen!

Es ist ferner die Nachricht eingegangen, dass am 12. December des letzten Jahres unser Mitglied, Hr. Apotheker

ED. SCHMIDT

in Montreux im Alter von 59 Jahren verschieden ist.

Die Versammelten erheben sich zu Ehren der Verstorbenen.

Der Vorsitzende begrüsst die der Sitzung beiwohnenden auswärtigen Mitglieder, nämlich Hr. Prof. Dr. W. Ramsay aus London, das neu ernannte Ehrenmitglied der Gesellschaft, und Hr. Dr. W. Haarmann aus Holzminden und als Gast Hr. Dr. Travers aus London.

Der Schriftführer theilt mit, dass die in der letzten Generalversammlung zu Mitgliedern des Vorstands erwählten Herren die Wahl mit Dank angenommen haben.

Er verliest sodann die folgenden Schreiben der in der letzten Generalversammlung ernannten Ehrenmitglieder:

London, 18. December 1899.

Sehr geehrter Herr Secretär!

Heute habe ich die willkommene Nachricht durch Ihren freundlichen Brief erhalten, dass der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft mich zum Ehrenmitgliede ernannt hat. Indem ich Sie bitte, meinen aufrichtigsten Dank an den Vorstand für diese grosse Ehre zu überliefern, unterzeichne ich mich in vorzüglicher Hochachtung

Ihr ganz ergebener

William Ramsay.

Paris, 20. Décembre 99.

Monsieur!

Vous m'avez annoncé que la Société chimique allemande a bien voulu dans sa dernière séance me nommer membre honoraire. Je vous prie d'être mon interprète auprès de la Société et de lui transmettre tous mes remerciements pour cette distinction scientifique.

Veuillez agréer, Monsieur, l'assurance de ma haute considération.

Henri Moissan.

Witham, Essex, December 21. 99.

Dear Sir!

I have just received your letter conveying to me information of the high compliment paid me by the German Chemical Society. I esteem it a great honour to be associated with the distinguished men who have given me this mark of approval. Please convey my grateful acknowledgement and believe me

Your's faithfully

Rayleigh.

Münster i/W., den 4. Januar 1900.

Hochgeehrter Herr Präsident!

Für die Zusendung des Diplomes, welches meine Wahl zum Ehrenmitglied der Deutschen Chemischen Gesellschaft bekundet, sage ich Ihnen besten Dank. Bei der ersten Anzeige derselben durch den Secretär Herrn Jacobson überraschte mich diese Auszeichnung sehr, da ich nie eine solche von dieser Seite für meine bescheidene wissenschaftliche Thätigkeit erwartet hatte.

Es sind jetzt 53 Jahre verflossen, seit ich den Auftrag erhielt, in der philosophischen Facultät der hiesigen Königl. Akademie Physik und Chemie zu lehren. Etwa 30 Jahre lang habe ich denselben mit sehr geringen Hilfsmitteln ausgeführt, indem mir nur 300 Thaler zur Anschaffung von Apparaten und Chemikalien, sowie 100 Thaler zur Remuneration eines Dieners jährlich zur Verfügung standen.

Selbstverständlich konnten unter solchen Verhältnissen keine kostspieligen Untersuchungen unternommen werden. Um mir Interesse für jede der beiden Wissenschaften zu erhalten und eine gewisse Selbstständigkeit des Urtheiles zu bewahren, wählte

ich mir Aufgaben aus dem Grenzgebiete derselben, welche mit geringen Kosten durchführbar waren.

Da fast alle deutschen Forscher in der Chemie damals dem organischen Theile mit ganzer Kraft und schönsten Erfolge oblagen, so konnten meine Arbeiten in diesem Kreise keine Beachtung finden. Erst die gewaltigen Fortschritte, welche die Technik des elektrischen Stromes im letzten Viertel des verflossenen Jahrhunderts machte, und welche der Elektrolyse ihre heutige praktische Bedeutung gab, entrissen sie der Vergessenheit, Denn gerade der Elektrolyse war der grösste Theil meiner Müssigkeit gewidmet gewesen. Meine einfache Methode, die Spaltung jedes Elektrolyten beim Durchgang des Stromes unzweideutig festzustellen, wurde der Elektrochemie nützlich und förderte ihre rasche Entwicklung.

Die Deutsche Chemische Gesellschaft wollte durch die getroffene Wahl wohl in erster Linie meine älteren elektrolytischen Arbeiten belohnen. Sie wird dadurch manchen jüngeren Forscher im Anfange seiner dornenvollen Laufbahn ermutigen und Kraft zum Ausharren im redlichen wissenschaftlichen Streben ertheilen.

Haben sie, hochgeehrter Herr Präsident, die Güte, meinen tiefgefühlten Dank der Gesellschaft zu übermitteln. Ich zeichne

Ihr ergebenster

Hittorf.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Stillich, Otto, Berlin NW., Georgenstr. 46 (durch Jac. Meyer und R. Stelzner);

Buchholz, Yngve, Hannover, im Moore 2 (durch R. Behrend und K. Keiser);

Bakscht, A., Heidelberg, Universitätslabor. (durch L. Ariele, Moritz, Gattermann und H. Goldschmidt);
Fiedler, Dr. Karl, München, Oettingenstr. 25 (durch K. A. Hofmann und V. Köhlschütter);

Pugin, Michael, Heidelberg, Mönchhofstr. 12 (durch E. Mohr und R. Stollé);

Blix, Martin, Berlin NW., Charitéstr. 7 (durch H. Landolt und W. Marckwald);

Blaise, Maître des conférences, Lille, Faculté des sciences (durch A. Haller und A. Béhal);

Maier, Joh., Braunschweig, Techn. Hochsch., Lab. f. Blacher, }
Leop. von, } Techn. Chemie (durch R. Meyer und J. Biehringer);

- Lips, Carl E., Berlin W., Jägerstr. 13 (durch S. Gabriel und J. Colman);
- Weil, Stanislaw, Ozorków, Gouv. Kalisch (durch A. Bistrzycki und R. Thomas-Mamert);
- Gaumer, Max, Stefanstr. 11, }
 Wiplinger, Christian, { Giessen (durch K. Elbs und
 Göthestr. 52, } A. Rhode);
- Lapworth, Dr. Arthur, London W. C., School of Pharmacie, 17 Bloomsbury Sq. (durch J. N. Collie und W. P. Wynne);
- Petermann, Dr. E., } Marburg, Chem. Inst. (durch Th.
 Heuser, G., } Zincke und R. Schenck);
- Lang, Dr. Julius, Techn. Director d. Chem. Fabr. »Elektron«, Griesheim a. M. (durch B. Lepsius und C. Eickemeyer);
- Groll, Friedrich, Berlin, Friedrichstr. 105c } (durch
 Hirsch, Hans, Krumme- } C. Lieber-
 strasse 91, } mann und
 Mamlock, Leonhard, } Charlottenburg } R. Wolfen-
 Tauentzienstr. 11, } stein);
- Tachioka, Dr. Tajiro, Stevenston, Ayrshire, Scotland (durch G. G. Henderson und J. Sayers);
- Harper, Prof. H. W., University of Texas, Austin (durch J. W. Mallet und J. R. Bailey);
- Hachumian, Christophor, Berlin NW., Melanchthonstr. 14 (durch E. Buchner und R. Albert);
- Heller, Max, Turnerstr. 7, } Leipzig (durch H. Stobbe
 Mottek, S., Schletterstr. 3, } und B. Rassow);
- Nanninga, Dr. A. W., Buitenzorg, Java (durch S. v. Romburgh und J. G. Kramers);
- Hedenstrom, Dr. August von, Assistent am synth. Lab. d. Polytechn., Riga (durch C. A. Bischoff und P. Walden);
- Stern, Dr. M., Charlottenburg, Salzufer 8 (durch H. Herzfelder und E. Sauer);
- Jegorow, J., Assistent d. Chem. Lab. d. Landw. Inst. Petrowskoje Rasumowskoje-Moskau (durch N. J. Konowaloff und J. N. Demjanoff);
- Grosshoff, NW., Alt Moabit 122, } Berlin (durch
 Atchinson, E. N., Scharnhorststr. 36, } C. Harries und
 Schütz, Max, SW., Gneisenaustr. 83, } F. Kaiser);
- Ulrich, Arthur, Berlin, Friedrichstr. 76 } (durch
 Kehn, Hugo, Charlottenburg, } A. Wohl und O. Ruff);
 Hardenbergstr. 25 }

Kohner, Dr. Emil, Halle a. S., Domplatz 1 (durch H. Erdmann und E. Erdmann);
 Rosenberg, Hugo, Apothekenbesitzer, Berlin W., Leipzigerstr. 130 (durch C. Harries und A. Speier);
 Briggs, J. F., Wimbledon Park Road, Wandsworth, London (durch C. J. Cross und A. R. Ling);
 Siebner, Dr. Eduard, Berlin, Kl. Mauerstr. 6 (durch C. Liebermann und Th. Lanser);
 Hoffsummer, D., Berlin N., Ziegelstr. 30 (durch C. Liebermann und Th. Lanser);
 Otto, Dr. Walter, Fabrikbesitzer, i. F. Metzner & Otto, Leipzig (durch P. Rasenack und W. Will);
 Frank, Franz, Berlin NW., Bunsenstr. 1 } (durch A. Westphal
 Frobenius, Otto, Charlotten- und W. Marckwald).
 burg, Leibnitzstr. 70

Hr. Siermann bittet den Vorstand, in Erwägung zu ziehen, ob es nicht angezeigt wäre, an die Berliner Mitglieder bei Todesfällen, die sich in ihrem Kreise ereignen, Nachrichten über Ort und Zeit der Trauerfeier zu versenden.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

974. Richter, M. M. Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. Lfrg. 31–35. Hamburg, Leipzig 1899.
 987. Biltz, Heinrich. Qualitative Analyse unorganischer Substanzen. Leipzig 1900.
 988. Glaser, L., Patentschutz im In- und Auslande, Nachsuehung, Aufrechterhaltung und Verwerthung von Erfindungs-Patenten, für den praktischen Gebrauch erläutert. I. Th.: Europa. Berlin 1899.
 989. Maquenne, L. Les sucres et leurs principaux dérivés. Paris 1900.

Der Vorsitzende:
 C. Liebermann.

Der Schriftführer:
 W. Will.

Mittheilungen.

1. C. Engler: Zur Geschichte der Bildung des Erdöls.

(Eingegangen am 19. December.)

Im Februar dieses Jahres ist A. F. Stahl¹⁾ mit einer Hypothese über die Bildung des Erdöls hervorgetreten, nach welcher die Diatomeen das Rohmaterial bei diesem so viel besprochenen Bildungsprocess abgegeben haben sollten. Durch periodische Hebungen und Senkungen der Ufer, bezw. durch das jedesmalige Absinken des Meeres seien eine Anzahl größerer und kleinerer Seen vom Meer abgeschnitten worden, in denen alsdann Diatomeen wucherten, während das salzige Wasser sich immer mehr concentrirte. Bei Zufuhr von Wasser durch Regengüsse aus dem Inundationsgebiet der Umgebung lösten sich die theilweise ausgeschiedenen Salze wieder auf und die Diatomeen durchsetzten den frisch hinzugelassenen Schlamm, bis sich so im Lauf von Jahrtausenden die ursprünglichen Seen füllten und mit dem Sand der Umgebung ausglich. Durch erneutes Senken und Heben der Ufer wiederholte sich dieser Process und bildeten sich die Bitumenablagerungen, welche dann mit ihren Diatomeenresten das Rohmaterial für das Erdöl abgaben.

Denselben Gedanken, die Bildung des Erdöls aus Diatomeen, greifen neuerdings G. Krämer und A. Spilker²⁾ auf und versuchen es, ihn durch Gründe chemischer Art zu stützen. Sie untersuchten den sogenannten Seeschlick, das Sediment eines abgelassenen mit einer Torfschicht überdeckten ehemaligen Sees der Uckermark, und weisen darin ein wachsartiges Bitumen nach³⁾, das sie als die Reste der Lebensthätigkeit von Diatomeen betrachten, die in dem See vor Zeiten gewuchert haben, und deren kieselige Schalenreste ebenfalls nachgewiesen wurden. Zum Unterschied von Stahl nehmen Krämer und Spilker Bildung von Seen durch Gebirgswasser, also unab-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1899, 144. ²⁾ Diese Berichte 32, 2940.

³⁾ Das Vorkommen solcher wachsartigen Substanzen im Torf ist schon wiederholt beobachtet worden, so von Guignet (Compt. rend. 91, 888) bei Extraction des Torfes aus dem Thal der Somme mit Benzol und mit Alkohol von 90 pCt., von de Molon und Durin (ibid. 92, 139) die durch Extraction des Torfes aus dem Aven-Thale (Finistère) mit Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, Benzol nicht weniger als 17—18 pCt. eines bei 50° schmelzenden Wachses erhielten; von Wiegmann (Senft, »Torf- und Limonitbildungen«, S. 133), in dem Torf von Hagenbruch 6.2 pCt. Wachs und 4.2 pCt. harzartige Substanz, de Molon auch in einem holländischen Torf u. s. w.

hängig vom Meer, an, in denen die Diatomeen wucherten, um von Zeit zu Zeit durch Gebirgsschlamm überdeckt zu werden, während der unten abgelagerte Sandboden den Schwamm für das später aus dem Diatomeenfett gebildete Erdöl abgab.

Als ich vor etwa 10 Jahren mit einer neuen Auffassung über die chemischen Vorgänge bei der Bildung des Erdöls hervortrat, hatten eingehende geologische Forschungen ergeben, dass die damals noch meist angenommene Ansicht von Mendelejeff, nach welcher das Erdöl durch Einwirkung von Wasser auf die Metallcarbide des heissen Erdinnern sich gebildet habe, nicht haltbar sei, dass vielmehr durchschlagende Gründe, welche besonders von Höfer überzeugend zur Geltung gebracht wurden, für die Entstehung aus marinem Leben, ganz besonders aus mariner Fauna, sprächen. Die Geologie verlangte von der Chemie Aufschluss darüber, wie sich aus thierisch-organischer Substanz Erdöl bilden könne, wobei eine Hauptschwierigkeit die Frage bildete, wie es möglich sei, dass aus der stickstoffreichen thierischen Substanz, etwa durch einen Destillations- oder analogen Verwandlungs-Process, das fast völlig oder ganz stickstofffreie Erdöl entstehen könne.

Beobachtungen Gregory's und Wetherill's über das Leichenwachs (Adipocize), der Nachweis insbesondere seiner Bildung aus thierischem Fett und der ganz ungewöhnlichen Beständigkeit dieser Fettsubstanz durch Auffinden derselben in fossilen, vor Tausenden von Jahren begrabenen Knochen führten zu der bekannten, von mir vertretenen Ansicht¹⁾, dass die auf irgend eine Weise angesammelte organische Substanz mariner Fauna nach ihrem Absterben, entsprechend ihren beiden Hauptbestandtheilen, sich in zwei von einander getrennten Stadien zersetzt haben müsse, wobei die stickstoffhaltige Substanz rasch der Zersetzung unterlegen, die stickstofffreie Substanz aber, das Fett, zurückgeblieben sei. Indem das Fett zunächst mit Wasser verseift und in eine leichenwachsähnliche Substanz überging, sei es schliesslich durch Druck und Wärme oder vielleicht durch Druck allein in Erdöl übergegangen. Zaloziecki und nach ihm Andere sind dabei wiederholt für die Ansicht eingetreten, dass das Erdwachs das Zwischenproduct zwischen Fett und Petroleum sei und dass alle Fettsubstanz, ehe sie Petroleum bildete, in Erdwachs übergegangen sein müsse, während ich diese Frage, bis stringentere Beweise vorlägen, dahingestellt sein lassen wollte. Nachzuweisen, dass das Erdwachs bei der Destillation Erdöl liefere, hielt man allseits für überflüssig, weil allgemein bekannt ist, dass man dasselbe früher durch Destillation im Grossen auf Erdöl und Paraffin verarbeitete. M. Albrecht giebt 25 pCt. Pe-

¹⁾ Diese Berichte 21, 1716; 22, 592. Chem. Ind. 1895, 1 u. s. w.

troleum, 21 pCt. Schmieröl und 36 pCt. Paraffin als Ausbeute an, und da nach Thorpe und Young das Paraffin durch Druckdestillation in flüssige Kohlenwasserstoffe gespalten wird, so musste natürlich auch Destillation unter Druck ein erdölreicheres und paraffinärmeres Product ergeben.

Durch Destillation von Fischthran, von Oelsäure und Stearinsäure sowie der synthetisch dargestellten Glyceride der Letzteren unter Druck zeigte ich die Ueberführbarkeit dieser Fettsubstanzen in Erdöl¹⁾, und später habe ich ausdrücklich mitgetheilt²⁾, um weitere unnöthige Versuche, die damals von verschiedenen Seiten gemacht worden waren, zu verhüten, dass wir im hiesigen Laboratorium bereits alle möglichen Sorten thierischer und pflanzlicher Fette und Oele in Petroleum umgewandelt hätten. Nachdem wir die Ueberführbarkeit der Fettsäuren und ihrer Glyceride durch Druckdestillation in Petroleum nachgewiesen hatten, erschienen in der That weitere Entdeckungen dieser Art durch Ueberführung thierischer oder pflanzlicher Fettsubstanzen in Erdöl Zeitvergeudung.

Krämer und Spilker heben als die wichtigeren feststehenden Resultate ihrer Untersuchung des Seeschlickbitumens die Ueberführbarkeit desselben durch Druckdestillation in Petroleum und die Bildung methanreicher Gase dabei hervor. Der experimentelle Nachweis wird allerdings in der Hauptsache nicht mit dem Seeschlickbitumen, sondern mit dem Erdwachs geführt, welches sie entsprechend der von Zaloziecki u. A. vertretenen Ansicht als Zwischensubstanz zwischen Diatomeenfett und Erdöl ansehen.

Was nun aber das erstere dieser beiden Resultate anlangt, den Nachweis der Ueberführbarkeit des Seeschlickbitumens in Petroleum, so ist derselbe durch die entsprechenden Versuche mit Erdwachs zwar nicht als erledigt anzusehen, indessen zweifle ich nicht bloss nicht an jener Ueberführbarkeit, sondern halte sie für ebenso selbstverständlich wie die Ueberführbarkeit des Carnaubawachses und des Japanwachses, wäre es doch geradezu ein Wunder zu nennen, wenn Diatomeenfett, welches (nach gütiger privater Mittheilung des Herrn Geh. Rath Pfitzer) die Eigenschaften eines gewöhnlichen fetten Pflanzenöls besitzt, oder das daraus gebildete Leichenwachs, ebenso Carnaubawachs und Japanwachs als Ester beziehungsweise Glyceride von höheren Fettsäuren, überhaupt jeder thierische oder pflanzliche Fettrest nicht in Erdöl übergeführt werden könnten, da alle höheren Fettsäuren und ihre Glyceride, alle Pflanzen- und Thier-Fette so leicht Petroleum bilden. Dabei ist es auch ganz selbstverständlich, dass alle diese Substanzen bei Destillation unter gleichen Druck- und Temperatur-Verhältnissen innerhalb der von Krämer und Spilker bei

¹⁾ Siehe a. a. O.

²⁾ Diese Berichte 30, 2358.

ihren Vergleichversuchen eingehaltenen Grenzen ungefähr die gleichen Producte liefern. Wenn also das Japanwachs, welches im Wesentlichen Palmitinsäure-Glycerid ist, herangezogen wird, um aus einer gewissen Uebereinstimmung seines Druckdestillates mit dem des Ozokerits die Abstammung nicht bloss dieses Letzteren, sondern auch noch des Seeschlickbitumens und des natürlichen Erdöls von Pflanzensubstanz abzuleiten, so liegt hier doch eine ziemlich weitgehende Willkürlichkeit der Schlussfolgerung vor, denn wenn, wie dies nach der Uebereinstimmung in der Zusammensetzung selbstverständlich ist, zum Ueberfluss auch noch von uns und von amerikanischen Chemikern experimentell bestätigt wurde, dass alle Pflanzen- und Thier-Fette in der Hauptsache gleiche Druckdestillate liefern, so kann man natürlich ganz mit dem gleichen Recht aus der Uebereinstimmung der Druckdestillate des Thrans und des Ozokerits die Abstammung des Ozokerits aus Thierfett ableiten, wie dies thatsächlich schon vielfach geschehen ist. Die Versuche von Krämer und Spilker sind also zwar zweifellos richtig, besitzen aber keine Beweiskraft.

Ein nur oberflächlicher Vergleich zeigt in der That, dass die Druckdestillate des Thrans und diejenigen des Ozokerits — ebenso wie die der anderen, thierischen und pflanzlichen Fettsubstanzen — eine auffallende Uebereinstimmung zeigen; zumal wenn man in Rücksicht zieht, dass mit verschiedenen Apparaten und von verschiedenen Experimentatoren gearbeitet wurde.

Das aus dem Thran-Druckdestillat dargestellte Petroleum vom Sdp. 140—300° zeigte nach früherer Bestimmung das spec. Gewicht 0.8025, das aus Ozokerit vom Sdp. 130—290°, also etwas niedriger siedend, 0.790. Ein neuerdings aus Thran-Druckdestillat hergestelltes Petroleum der Fraction 130—290° ergab das spec. Gewicht 0.7919, also fast völlige Uebereinstimmung. Dass das spec. Gewicht des rohen Druckdestillates früher von uns zu 0.8105 gefunden wurde, während das Druckdestillat des Erdwachses nur 0.760 zeigt, erklärt sich wohl dadurch, dass jenes im grossen Maassstabe durch die Güte des Herrn Fabrikdirectors Dr. Krey dargestellte Druckdestillat nur zwei Mal destillirt war, also noch unzersetztes Thranfett enthielt, ausserdem aber auch noch dadurch, dass bei der Destillation im Grossen nicht genügend gekühlt worden war, sodass thatsächlich leichte Theile verloren gingen, worauf es bei diesen Versuchen auch weniger ankam.

Auch in der beiderseitigen Ausbeute zeigt sich eine gewisse Uebereinstimmung. Ozokerit ergab nach Krämer und Spilker rund 72 pCt. flüssiges Druckdestillat, der Thran, im Grossen destillirt, ca. 60 pCt., ein Resultat, das sich unter Anrechnung von ca. 10 pCt. Sauerstoffgehalt des Thrans auf ungefähr 70 pCt. Ausbeute erhöht.

Je nach Art der Arbeit müssen diese Ausbeutezahlen selbstverständlich aber sehr verschieden ausfallen.

Ferner hat Seidner gefunden, dass beim Säuern des Druckthranpetroleums (Sdp. 140—300°) 12.5 pCt., in einem anderen Falle allerdings über 20 pCt. an Schwefelsäure abgegeben wurden, während Krämer und Spilker einmal 13, das andere Mal 19 pCt. fanden, immerhin soviel Uebereinstimmung, als unter den verschiedenen Versuchsbedingungen nur erwartet werden kann.

Da ich es s. Z. für überflüssig hielt, nachdem der Allgemeincharakter festgestellt und die Componenten des Druckdestillates vom Pentan bis zum Nonan nachgewiesen waren, auch noch eine Pauschalanalyse des künstlichen Petroleums selbst auszuführen, hat jetzt, um auch hierüber einen Vergleich anstellen zu können, Hr. Dr. Frankenstein nachträglich noch solche Analysen auf meine Veranlassung vorgenommen. Das Petroleum, Fraction 130—290°, aus Thrandruckdestillat ergab:

	ungereinigt	gereinigt	
Kohlenstoff	84.81 pCt.	83.83 pCt.	84.21 pCt.
Wasserstoff	14.75 »	15.47 »	15.16 »
	aus Erdwachs	von Tegernsee	
Kohlenstoff	84.70 pCt.	84.54 pCt.	84.44 pCt.
Wasserstoff	15.35 »	15.10 »	15.08 »

Aus der Uebereinstimmung der Druckdestillate lässt sich sonach zu Gunsten weder der Abstammung des Erdöls aus thierischem noch auch aus Diatomeen-Fett irgend etwas geltend machen¹⁾. Dass der Nachweis gemeinschaftlicher Abstammung des Seeschlickbitumens und des Ozokerits unzulänglich ist, geben die genannten Forscher selbst zu. Die Führung dieses Nachweises wird überhaupt, wenn nicht gewisse Begleiterscheinungen zu Hülfe kommen, stets unzureichend bleiben, insolange von dem Seeschlickbitumen 90 pCt., vom Erdwachs nur 10 pCt. verseifbar sind, zumal da eben die Identität der Druck-

¹⁾ Ich habe in diesen Tagen auch noch Bienenwachs der Druckdestillation unterwerfen lassen, und obgleich die Zersetzung eine öftere Destillation erforderte, als beim Fischthran und anderen Glyceriden, so resultirte schliesslich doch ein Petroleum von äusserlich denselben Eigenschaften. Das spec. Gewicht des Rohdestillats betrug 0.799. Bei der Destillation ergab sich:

bis 70°	2.0 pCt.
70—130°	7.3 »
130—290°	44.0 »
Rückstand (fest)	46.7 »

Der Rückstand lässt sich durch weitere Destillationen in noch mehr flüssige Producte spalten. Fraction 130—290° verhält sich vollständig wie Petroleum. Ich exemplificire hieraus nicht auf Petroleum.

destillate, selbst wenn sie, woran ich garnicht zweifle, noch wird nachgewiesen werden, nichts beweist. Gleiches gilt von der Identität gewisser abnormer Erdwachsarten, z. B. des Marmorwachses, mit Producten des Seeschlickbitumens, da ganz ähnliche Producte auch aus Bitumen notorisch animalischen Ursprungs erhalten werden.

Sehr wenig überzeugend wirkt gewiss auf jeden Unbefangenen der Vergleich der Zusammensetzung des Deckgebirges verschiedener Petroleum-Vorkommen mit der Seeschlickasche. Wenn man dabei die ungewöhnlich grossen Differenzen der Zusammensetzung erblickt und ferner in Rücksicht zieht, dass es sich der ganzen Sachlage nach beim »Petroleumschlamm« fast nur um angewehrte Staub- und Sand-Massen oder um angeschwemmten Gebirgesschlamm handeln kann, dessen massenhafte Einlagerung ja auch Krämer und Spilker annehmen, so wird man sich schwer entschliessen, aus den gegebenen Analysen irgend einen Zusammenhang zwischen unorganischen Diatomeen-Resten des Seeschlicks und des Petroleumschlammes construiren zu wollen, könnte ja doch dieser Schlamm selbst in günstigem Falle die Kieselsäure der Diatomeenschalen nur in 10- oder 100-facher, oder noch grösserer Verdünnung enthalten, wenn derselbe überhaupt nicht vielleicht ganz anderen Schichten entstammt, als denen, in welchen das Petroleum sich ursprünglich gebildet hat. Selbst bei besserer Uebereinstimmung der Zusammensetzung hätte ein solcher Vergleich für die vorliegende Frage keinen Werth.

Was von Krämer und Spilker zur Frage der Bildung der verschiedenen Arten des natürlichen Petroleums geäussert wird, dass die an Paraffin-Kohlenwasserstoffen reichen Erdöle bei geringerem Druck und niederer Temperatur, die Naphta- und Schmieröl-reichen bei starkem Druck und höherer Temperatur entstehen, bestätigt lediglich, was schon von verschiedenen Seiten in ganz gleicher Weise ausgesprochen worden ist¹⁾. Ebenso glaube ich, dass die Frage der Bildung der Schmieröle durch die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeiten und die daraus abgeleiteten Ansichten über die Selbstpolymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe²⁾ eine ausreichende Aufklärung erfahren hat. Die Isolirung einer Einzelsubstanz, welche die Eigenschaft der Selbstpolymerisation besitzt, würde gewiss eine recht werthvolle Bestätigung der von mir aufgestellten und durch Versuche geprüften Auffassung sein; aber auch ohne dies kann es schon jetzt als feststehend angesehen werden, dass sich die Schmieröle durch Selbstpolymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe des »Protopetroleums« gebildet haben. G. Krämer's Darstellung des Dimethyldicumylmethans aus Allylkohol, die Selbstpolymerisation

¹⁾ Engler, Chem. Ind. 1895, 34, n. a. a. O.

²⁾ Diese Berichte 80, 2358.

des Cyclopentadiens, des Isoprens, des Dimethylhexadiens, des Styrols und vieler anderer gesättigter Kohlenwasserstoffe bilden dafür genügende Stützpunkte.

Bei dem Haupteinwurf, der gegen die Bildung des Erdöls aus mariner Fauna erhoben wurde, dass man sich die erforderlichen Massensammlungen nicht erklären könne, kann ich es nicht umgehen, auch noch über diese Frage meine Ansicht zu äussern. Es geschieht dies nur mit Widerwillen, denn darüber kann eigentlich nur der mit vollen geologischen Kenntnissen ausgerüstete Fachmann sich eine maassgebende Meinung bilden und der Chemiker geräth in die Gefahr, sich in phantastischen Bildern der Schöpfungsgeschichte zu verlieren. Ich werde mich deshalb in der Hauptsache auch nur an die Ansichten bewährter Fachgeologen anschliessen.

Massengräber von Thierleichen können sich in säcularer Wiederholung dadurch bilden, dass durch abwechselndes Heben und Senken der Ufer ganze Buchten zeitweise vom Meer abgeschnitten und zu allmählicher Entwicklung einer spezifischen Fauna durch Veränderung des Salzgehaltes des Wassers gezwungen werden, worauf beim plötzlichen Wiedereintritt des Seewassers das gesammte Leben getödtet wird. Prozesse dieser Art, Tödtung durch Salzwasser, nimmt bekanntlich Oehsenius an, und auch Andrussow vertritt eine ähnliche Auffassung. Auch durch Ueberproduction an thierischem Leben bei Zurücktreten der Aassfresser können in einzelnen Buchten und Binnenmeeren Ansammlungen von Thierleichen entstehen (Sickenberger), ebenso durch Verwässerung des Salzwassers durch hinzutretendes süsses Wasser, worauf Johnes in einzelnen Fällen ein Massensterben mariner Fauna zurückführt. Auch durch Krankheiten, Erdbeben oder submarine vulcanische Thätigkeit können Massentödtungen herbeigeführt werden, vor Allem aber dürften die Meeresströmungen zur Folge haben, dass an einzelnen ruhigen Stellen des Meeres — in Buchten, durch vorgelagerte Inseln oder Landzungen, vielleicht auch durch unterseeische Gebirgszüge geschützten Stellen — sich Ablagerungen bilden. Dabei kommt vielleicht weniger die Makrofauna als die Mikrofauna in Betracht, welche vorzugeweise den pelagischen Theil des Meeres belebt und sich in seinen Sedimenten markirt. Weist doch der Globigerinenschlamm, welcher den Meeresgrund fast des ganzen Atlantischen Oceans und der benachbarten Meerestheile bildet, durchschnittlich 55 pCt. kalkiger Foraminiferen neben anderen feinen Organismenresten ebenfalls kalkiger, auch kieseliger (1.64 pCt.) Natur auf, während der Radiolarienschlamm 54.4 pCt. kieseliger Organismen, vorwiegend aus Radiolarienschalen bestehend, und noch über 3 pCt. Foraminiferen enthält. Der den indischen Ocean und die tiefsten Stellen noch anderer Meere erfüllende rothe Thon, der in Folge grösseren Gehalts an organischer

Substanz oft bläulich wird, im Uebrigen aber am ärmsten an Organismen ist, weist immer noch über 5 pCt. Foraminiferenreste und etwa $2\frac{1}{2}$ pCt. kieselige Organismen auf, und selbst die Diatomeenerde, die besonders den Boden des südlichen Polarmeers, auch Theile des nördlichen bedeckt, enthält neben 41 pCt. kieseliger Reste rund 20 pCt. Foraminiferen.

Eine ganz besondere Bedeutung aber für die Bildung von Bitumen muss dem Plankton beigelegt werden, welches im Meerwasser suspendirt und in theils schon mit blossen Auge sichtbaren, theils mikroskopischen Organismen in ungeheuren Schwärmen die Ozeane durchsetzt. Es enthält grossentheils niedere thierische Gebilde, auch Diatomeen, unter den Ersteren aber vorwiegend Weichthiere und solche mit nichtkieseligem oder nichtkalkigem Panzer, dazu massenhaft Larven, Organismen, die sonach grossentheils ohne Hinterlassung von Resten, mit Ausnahme vorerst des Fettes sich zersetzen können. Dieses Plankton wird von Wind und Wellen, von Meeresströmungen getrieben und muss sich an günstigen Stellen des Meeres, die sich später gleich unserem jetzigen Festlande zu Continenten erheben, niederschlagen. Hat doch die Tiefseeforschung auch einzelne Massengräber von Haifischen und von Walen in Gestalt massenhafter Ansammlungen von Haifischzähnen und Walfischknochen ergeben und lagert sich doch vor unseren Augen in jedem See und jedem Fluss feinsten, kaum fühlbarer Thonschlamm bis herunter zum Sand, oft sogar Goldsand, an besonders günstigen Stellen ab.

Nicht genügend gewürdigt wurden auch die Beobachtungen von Gumbel und von Radziscewski, von welchen der Erstere Fettheilchen im Tiefseeschlamm, der Letztere Fetthäutchen bei der Gährung des Meeresschlammes aus dem Rothen Meer wahrnahm.

Von hohem Interesse für die Frage der Ansammlung von Bitumen aus mariner Fauna sind aber vor Allem die Beobachtungen, welche Andrussow¹⁾ gelegentlich seiner Tiefseeforschungen im Schwarzen Meer und Caspischen Meer, sowie an der Küste des Letzteren gemacht hat, und worüber auch von O. Lang²⁾ sehr zutreffende Bemerkungen vorliegen.

Der Adschidarja, eine Meeresbucht von 15500 qkm Fläche, also etwa so gross wie Sachsen, steht durch einen 5 km langen, 100—500 m breiten Kanal (Karabugas) mit dem Kaspischen Meer in Verbindung. In Folge fortwährender Niveau-Differenz ergiesst sich ein fortwährender Strom mit einer Geschwindigkeit bis gegen 64 m pro Minute aus dem Kaspischen Meer jahraus jahrein in die grosse Bucht, wodurch ununterbrochen Massen von Plankton dem Adschidarja-Becken

¹⁾ Petermann's Mittheilungen 1897, 25.

²⁾ Naturwissenschaftl. Wochenschr. 8.

zugeführt werden. Da aber das Wasser des Beckens 17° B., das des Kaspischen Meeres nur $\frac{1}{2}$ — 1° B. aufweist, werden selbstverständlich alle lebenden Organismen in dem Wasser der Bucht getödtet und lagern sich ab, und bei dem Umstande, dass das leichte brackische Wasser des Kaspischen Meeres sich zunächst auf der schweren Salzwasserschicht ausbreitet, erklärt sich auch die Ablagerung auf weite Strecken. Gewaltige Steppenwinde, durch welche in jenen Gegenden grosse Staubmassen, auf weite Entfernungen verfrachtet werden, führen der Bucht aus der wüstenartigen Umgebung feinen Staub und Sand zu und dürften mit der Zeit das ganze Becken damit anfüllen. Wenn auch der fernere Umstand, dass alljährlich mehrmals, zur betreffenden Laichzeit, Unmassen von Fischen durch den Karabugas-Canal eindringen und in der Bucht zu Grunde gehen und begraben werden, für die sich bildende bituminöse Schicht nicht herangezogen zu werden braucht, so bildet derselbe als Begleiterscheinung im Hinblick auf den häufigen Nachweis der Reste von Hochseefischen im Zusammenhang mit Bitumen und Petroleum einen wichtigen Fingerzeig. Auch Muschelreste finden sich in massenhaften Anhäufungen am Adschidarja vor.

Auf einen zweiten bemerkenswerthen Fall macht ebenfalls Andrussow aufmerksam. Bei der russischen Tiefseeexpedition bemerkte derselbe, dass die tiefsten, von keiner Strömung gestörten Wasserschichten des schwarzen Meeres dermaassen reich an Schwefelwasserstoff sind, dass alle Lebewesen, die in deren Bereich kommen, den Tod finden, Stellen, die deshalb »azoische« genannt werden. Die hier niedersinkenden Cadaver werden den sonst vorhandenen Ausfressern entzogen und müssen sich also auf dem Meeresgrund mit anderem Schlamm ansammeln, wodurch zu Bitumenbildung aus grossen und kleinen Lebewesen Veranlassung gegeben ist. Selbst Bacterien, deren Anwesenheit zur Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz erforderlich ist, sind in dem Schlamm nachgewiesen worden.

Ausserdem nimmt Andrussow für das Schwarze Meer gegenüber dem Mittelländischen ein ähnliches Verhältniss wie zwischen Adschidarja und Kaspisee an: fortwährende Zuführung von Plankton und anderen Organismen aus dem Mittelländischen in das Schwarze Meer, worin jene nicht leben können, weil das Wasser des Letzteren nur halb so salzreich ist, wie das des Mittelländischen Meeres.

Auf solche Concentrationsdifferenzen mit einander durch relativ enge Canäle communicirender Meere und Meeresbecken dürfte in vielen Fällen die Bildung von Bitumen und Petroleum zurückzuführen sein. Auch beim Rothen Meer, welches als ein in Entstehung begriffener Heerd für Petroleumbildung angesehen wird, liegen anscheinend ähnliche Verhältnisse vor, abgesehen davon, dass dort auch starke Ueberproduction mariner Fauna vorhanden zu sein scheint. Die auf dem Wasserspiegel dieses Meeres beobachteten theerartigen Petroleum-

massen und die schon oben erwähnten, aus dem gährenden Meeres-
schlamm sich absondernden Fetthäutchen bilden Anzeichen dafür.

Wenn man die ausgedehnten Petroleumlager sich vergegenwärtigt,
die von den Karpathen durch die Moldau und Walachei, über die
Krim und das Kubangebiet, dann nördlich und südlich des Kaukasus
über Apcheron (Baku) und — nach den Gasausströmungen und dem
Vorkommen des Erdwachses auf Tscheleken zu urtheilen — auch unter
dem Kaspischen Meer hindurch über Transkaspien bis in die Gegend
des Aral-Sees fast ununterbrochen sich hinziehen, wenn man ferner
weiss, dass gerade dieses ganze, grosse Gebiet zur Tertiärzeit von
einem grossen Meere mit überaus reicher Fauna bedeckt war, dass
das Festland sich allmählich erhob und das Meer zurücktrat, die
Menilitschichten Galiziens, der Moldau etc. für Petroleumbildung
zurücklassend, dass sich dann allmählich das Schwarze und das
Kaspische Meer mit dem Aralsee, zuletzt auch dieser von dem Kaspisee
sich abtrennten und so immer mehr des ursprünglichen Seebodens
sich emporhob, dass aber unter den sich abschnürenden grossen
Seen und Buchten ähnliche Beziehungen eintraten, wie sie jetzt für
Mittelländisches und Schwarzes Meer, oder für Kaspisches Meer und
Adschidarja constatirt sind, so ist man keineswegs in Verlegenheit
um den Zusammenhang zwischen Petroleum-Vorkommen, welches hier ja
fast ausschliesslich im Tertiär sich findet, und bituminösen Meeres-
ablagerungen, und kann man doch wahrlich nicht sagen, dass die An-
sammlung der Reste marinen Lebens und die Bildung des Erdöls
aus diesen Resten eine gezwungene sei, zumal da es ausserdem fest-
steht, dass die grossen karpathischen Petroleumgebiete mit marinen
Ablagerungen auf's Innigste zusammenhängen. Steht es doch ausser
Zweifel, dass das gewaltige, von massenhafter Fischfauna durchsetzte
Menilitschieferlager, unter dem sich das Petroleum findet, und welches
die dortige Gegend bis Mähren durchzieht, das Sediment eines Meeres
ist, welches von einer reichen Fauna belebt war, und lässt doch der
Petroleum-Unternehmer Galiziens den Schlamm der Bohrlöcher sorg-
fältig auf Foraminiferen untersuchen und schliesst aus der Anwesen-
heit dieser oft in grossen Bänken sich findenden Ablagerungen kleiner
Seethiere auf die Aussichten, die seine Bohrungen haben dürften.

Von hohem Interesse sind auch die Untersuchungen, welche
Prof. Szajnocha¹⁾ über die Bildung des galizischen Petroleum-
Lagers, insbesondere vom geologischen Gesichtspunkte aus, durchgeführt
hat, und die ebenfalls zu der Annahme des Ursprungs aus mariner
Fauna führen. Er weist ganz besonders auf die grossen Mengen von
Fischresten (vorwiegend Clupeiden, Heringe) des mit den petroleum-
führenden Schichten stets vorkommenden Menilitschiefers hin und be-

¹⁾ Zeitschrift »Naphta« 1899. Separatdruck.

rechnet, dass, wenn in dem galizischen Meeresbecken jährlich nur soviel Fischreste sich niederschlugen, als der derzeitigen Jahresproduction der an den nördlichen Meeresküsten eingefangenen Häringe entspricht, bei einer Ausbeute von nur 50 pCt. Petroleum aus dem entsprechenden Fischfett schon ein Zeitraum von 2560 Jahren ausgereicht hätte, um den Gesamtvorrath des karpathischen Petroleums zu liefern. Was aber bedeutet, so fragt Szajnocha mit Recht, ein solcher Zeitraum gegenüber der Oligocän-, Miocän- und Diluvial-Formation, von denen eine jede auf Hunderte und Tausende von Jahrhunderten angenommen werden muss¹⁾.

Noch eine andere Berechnung Szajnocha's ist lehrreich. Ein ursprünglicher Gehalt der galizischen Menilite von nur 1 pCt. Bitumen würde, bei der abnorm geringen Ausbeute von 10 pCt. Petroleum aus dem Bitumen, rund 1200 Mill. M.-Ctr. Rohöl ergeben, etwa das Doppelte des schätzungsweise überhaupt dort vorhandenen. Da man aber sehr gut 50 pCt. Ausbeute zu rechnen berechtigt ist, so ergäbe die etwa 20 m mächtige galizische Menilitschicht etwa 6000 Mill. M.-Ctr. Erdöl! — Dabei ist die Annahme eines Gehalts von 1 pCt. Bitumen eine sehr niedrige.

Ich habe neuerdings den Posidonomien-Schiefer von Boll-Reutlingen in Württemberg, dessen Bitumen-Bildung aus marinen Thieren, speciell aus Hochsee-Fauna, die in massenhafter Versteinerung den Schiefer durchsetzt, ausser Zweifel stehen dürfte, auf Bitumengehalt geprüft²⁾ und schon durch einfache Destillation 10 pCt. öliges Destillat und $2\frac{1}{2}$ pCt. Gase (Verlust) constatiren können. Eine ältere Analyse von Fittig weist 10.9 pCt. Bitumen auf. Das mittels Benzol extrahirte Bitumen von dunkelbrauner Farbe und halbfester Consistenz, über das ich schon früher einmal kurz berichtete, ergibt bei der Druckdestillation ein dünnflüssiges Petroleum und kann sonach unter geeigneten Bedingungen auch in der Natur in Erdöl übergehen.

Ein kleines Stück desselben Posidonomien-Schiefers (Lias ϵ) tritt rechts der Eisenbahn zwischen Karlsruhe-Heidelberg unweit der Station Langenbrücken zu Tag. Auch dieser Schiefer ist reich an Versteinerungen einer ausgesprochenen Hochsee-Fauna und wurde vor Jahren behufs Mineralölgewinnung destillirt. Er ergab 5—7 pCt. Oel. Solche Schichten müssen Erdöl liefern, sowie sie bei periodischen Senkungen

¹⁾ Ueberhaupt macht man sich vielleicht doch von der Menge des jährlich producirten Fischfettes eine etwas zu geringe Vorstellung. Schon das jährlich aus Thran gewonnene Fischfett mit rund 350000 M.-Ctr. — gewiss nur ein kleiner Theil des Gesamtfettes — würde in etwa 2500 Jahren eine dem galizischen Petroleum-Gesamtvorkommen (Zuber.: 640 Mill. Ctr.) entsprechende Petroleummenge ergeben.

²⁾ Der Schiefer wurde früher behufs Gewinnung von Mineralöl verschweelt.

in grössere Tiefen und damit in höhere Temperaturen und unter grösseren Druck gerathen. Die Mengen von Erdöl aber, die nur aus diesen Posidonomischiefeln entstehen können, berechnen sich auf viele Hunderte, vielleicht Tausende von Millionen Metercentnern.

Von besonderem Interesse dürfte dabei noch sein, dass in dem Lias α derselben Formation des Jura, bei Station Roth-Malsch, sich zahlreiche Versteinerungen von Ammoniten (*Am. Buchlandi*, *spirallissimus* etc.) und Muscheln (*Gryphaea arcuata*, besonders auch *Rhynchonella*) finden, deren Wohnkammern mit hellgelbem bis braunem Petroleum theilweise angefüllt sind, welches beim Zerschlagen derselben herausfließt oder herumspritzt. Aehnliche Muscheln mit Petroleum habe ich in neuester Zeit aus dem Lias bei Niedereggenen unweit Badenweiler im Badischen Oberland erhalten.

Wiederholt schon habe ich ausdrücklich zugegeben, dass sich unter besonderen Verhältnissen auch aus pflanzlicher Substanz, speciell aus Pflanzenfetten, Petroleum gebildet haben könne, und auch das fette Oel der Diatomeen kann da oder dort das Rohmaterial für Petroleum abgegeben haben. Für sehr unwahrscheinlich jedoch halte ich es, dass unsere grossen Petroleum-Lager den Diatomeen ihren Ursprung verdanken, und für so gut wie ausgeschlossen, dass sie unter den von Krämer und Spilker geschilderten äusseren Bedingungen entstanden sind. Das stete Vorkommen von Salz und Salzwasser mit dem Petroleum weist mit fast ebenso grosser Bestimmtheit, wie es die geologischen Verhältnisse thun, auf die Bildung aus marinem Leben. In dieser Beziehung ist unter allen Umständen der ursprünglichen, von Stahl vertretenen Diatomeen-Theorie, welche wenigstens den geognostischen Verhältnissen in der Hauptsache Rechnung trägt, gegenüber der Krämer und Spilker'schen, der Vorzug zu geben. Zudem ist durch Höfer schlagend nachgewiesen, dass das Vorkommen von Petroleum mit Ablagerungen von Torf, Braunkohle und Steinkohle in keinem Zusammenhang steht, und es ist festgestellt, dass die Torflager keine marinen Bildungen sind.

Aber weder die eine noch die andere Ansicht erklärt zur Genüge das Fehlen der Diatomeenschalen oder deren Kieselsäurereste als Begleiter des Petroleums. Das war wohl auch der Grund, aus welchem der eigentliche Vater des Gedankens einer Bildung des Petroleums aus Diatomeenfett, Otto N. Witt¹⁾, seine ursprüngliche Idee nicht weiter verfolgt hat. Die Lösung der Kieselsäure durch Wasser allein ist unwahrscheinlich, da doch in denjenigen Meeresgegenden, in welchen die Diatomeen oftmals wuchern, der Meeresgrund an vielen Stellen vorwiegend aus Diatomeenschalen besteht, und noch weniger leuchtet die Deutung ein, dass das Verschwinden

¹⁾ Prometheus 1894, 366.

der Diatomeenpanzer auf die lösende Wirkung des aus der Eiweiss-
substanz der Diatomeen gebildeten Ammoniumcarbonates zurückzuführen
sei. Denn wenn man berücksichtigt, dass die Plasmasubstanz der
Diatomeen nur etwa den zehnten Theil des Gesamtinhaltes der letz-
teren ausmacht und dass davon noch ca. 90 pCt. aus Wasser besteht¹⁾,
das trockne Plasma also nur etwa 1 pCt. der Gesamtmasse aus-
macht, wovon, weil noch ein grosser Theil des Plasmas aus Fett be-
steht, wieder nur etwa $\frac{1}{20}$, mit Hinzurechnung eines Chitingehaltes
vielleicht $\frac{1}{10}$ Ammoniumcarbonat gebildet werden dürfte, also im
Ganzen nur etwa 0.5 bis höchstens 1 pro Mille, so kann dieser Pro-
cess, selbst wenn das Zehnfache entstände, zur Erklärung des Fehlens
der Diatomeenschalen kaum herangezogen werden, zumal da aus den
Krämer-Spilker'schen Versuchen eine leichte Löslichkeit jener
Schalen in wässrigem Ammoniumcarbonat keineswegs abgeleitet
werden darf.

Bei der Armuth der Diatomeen an Stickstoff drängt sich eher
die Frage auf, woher kommt der hohe Stickstoffgehalt des Seeschlicks
und hat nicht vielleicht neben den Diatomeen noch eine andere Welt
in dem See gelebt, die gleich dem Plankton aus vorwiegend panzer-
losen oder doch kieselsäurefreien, thierischen Organismen bestehend,
eine Anreicherung der Stickstoffsubstanz herbeigeführt hat?

Jedenfalls aber darf das Bitumen der Torfmoore durchaus nicht
ohne Weiteres als Diatomeenfett-Wachs in Anspruch genommen
werden, sondern muss bei dessen Abstammung auch an das Wachs,
Fett und Harz der Torfpflanzen selbst und an das Fett einer im
Uebrigen theilweise noch nachweisbaren, theilweise aber verschwundenen
Fauna, welche nach Senft im Torf durchaus nicht unbedeutend ist,
gedacht werden. Für den Pyropissit der sächsischen Braunkohle
z. B. wird wohl die Herkunft aus gewöhnlichem Pflanzenharz kaum
bezweifelt. Ferner weist Guignet (a. a. O.) ausdrücklich darauf hin,
dass das Wachs, welches dem Torf des Somme-Thales mittels Alkohol
entzogen werden kann, identisch ist mit dem Wachs der Blätter, und
Durin, welcher aus dem Torf des Aven-Thales in der Bretagne
17—18 pCt. eines grossentheils verseifbaren Wachses extrahiren
konnte, beweist experimentell die Identität dieser wachsartigen Sub-
stanz mit gewöhnlichem Pflanzenwachs dadurch, dass er aus noch
frischem Moos derselben Art, aus dem jener Torf besteht, 2.1 pCt.
desselben Wachses extrahirte. Aehnlich dürfte es sich mit den
wachsartigen Substanzen, welche in den Torfen verschiedener Moore
nachgewiesen worden sind, verhalten, und wenn auch dahingestellt
bleiben mag, ob das Seeschlickbitumen unter der relativ dünnen Torf-
schicht des ehemaligen Seebeckens der Uckermark ein aus Diatomeen-

¹⁾ Freundliche private Mittheilung des Hrn. Geh.-Rath Pfitzer.

fett, oder aber aus gewöhnlichem pflanzlichen oder thierischen Fett gebildetes Wachs, oder endlich gewöhnliches Pflanzenwachs bzw. ein Gemisch derselben ist, so hat man doch allen Grund, in der Identifizierung der Torfwachse mit Wachs aus Diatomeenfett sehr vorsichtig zu sein.

Es sei hier auch noch daran erinnert, dass in der Bogheadkohle, deren Bitumen nach Hoefler im Wesentlichen auf die darin vertretene reiche Fauna zurückzuführen ist, von Bertrand, trotzdem dieser Vertreter einer Bildung des Bitumens hauptsächlich aus der Substanz niederer Pflanzen (Gallert-Algen) ist, die Diatomeen nicht aufgefunden werden konnten.

Selbstverständlich ist es nicht ausgeschlossen, dass in einzelnen Fällen auch Diatomeenfett das Ausgangsmaterial bei der Bildung des Petroleums abgegeben hat, aber eher noch, dass dabei andere Fettstoffe gemischt mit mehr oder weniger Diatomeenfett zu Grunde gelegen haben. Indessen auch wenn man die jetzige Theorie nach dieser Richtung erweitert, so kann darin keineswegs ein Wiederaufleben der geologisch unhaltbaren, älteren Theorie einer Bildung des Petroleums aus Pflanzenresten in gewöhnlichem Sinne, d. h. aus pflanzlicher Zellstoffsubstanz erblickt werden, muss vielmehr auch die Erdölbildung aus Diatomeenfett einfach der von mir aus chemischen Gesichtspunkten und experimentell begründeten Theorie eingereiht werden, wonach das Petroleum auf längstabgestorbene, vorwiegend marine Lebewesen zurückzuführen ist, deren stickstoffhaltige (event. auch Kohlenhydrat-)Substanz nach dem Absterben derselben sich relativ rasch zersetzte, während die Fettsubstanz als ein auch in ihren Uebergangsstadien zum Petroleum jedenfalls sehr beständiger Stoff sich in der Hauptsache erhielt, d. h. mit der Zeit durch Druck und Wärme, oder vielleicht auch durch Druck allein, in Petroleum überging. In dieser Zweitheilung des chemischen Zersetzungs Vorganges liegt der wesentliche Fortschritt gegenüber dem früheren unklaren Standpunkte hinsichtlich der Deutung einer Bildung von Petroleum aus Resten lebender Organismen, und darin besteht das Wesentliche des Chemismus der Theorie, welche auf Grund der Analogie des aus Cadavern gebildeten Leichenwachses und der Ueberführbarkeit der Fettsubstanzen in Petroleum durch Destillation unter Druck aufgestellt wurde und welche immerhin das Verdienst in Anspruch nehmen darf, für die Geologie eine plausible Erklärung der bis dahin unerklärten Thatsache gegeben zu haben, dass aus thierischen — und sagen wir, wie bisher, manchmal auch pflanzlichen — Resten eine so stickstoffarme, zumeist fast ganz stickstofffreie Substanz wie das Erdöl entstehen konnte.

Meiner Ansicht nach war damit der Chemismus der Bildungsgeschichte in der Hauptsache als klargelegt anzusehen; denn wenn

auch einzelne Uebergänge noch specieller zu verfolgen waren und noch sind, der Hauptvorgang bei der Umwandlung der organischen Substanz lebender Organismen in Petroleum war und ist damit aufgeklärt. Die weitere Erforschung des Bildungsprocesses des Erdöls, die Zurückführung auf verschiedene Lebewesen, geologische Epochen etc. dürfte deshalb jetzt vor Allem wieder Aufgabe der Geologie sein, welche, ohne dass dafür noch weitere Versuche nöthig wären, weiss, dass jedwede Fettsubstanz, mag sie von thierischen oder pflanzlichen Lebewesen, ja selbst von »Pflanzenthieren« herrühren und mag sie Fett, Wachs, Leichenwachs oder Bitumen heissen, des Ueberganges in Petroleum, sei es in langer oder kurzer Periode, selbstverständlich fähig ist.

Karlsruhe, im December 1899.

2. J. Bredt und H. Hof: Ueber Chloryl- und Bromyl-Phtalimid und deren Umwandlung in Isatosäureanhydrid und Acetylanthranil.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 23. December.)

Die von H. Kolbe durch Oxydation des Isatins mit Chromsäure erhaltene Isatosäure¹⁾ ist bereits Gegenstand mehrfacher Untersuchung gewesen.

So haben nach Kolbe's Tod E. v. Meyer²⁾ und seine Schüler das Studium dieser Verbindung wieder aufgenommen und dieselbe mit einem Körper identificirt, den Friedländer und Wleügel³⁾ durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Anthranil gewonnen hatten und den sie als Anthranilcarbonsäure bezeichneter.

Neben der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{N} \cdot \text{COOH} \end{matrix}$ stellten später Niemertowski und Kozúnski⁴⁾ auch die Anhydridformel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COO} \\ \text{NH} \end{matrix} > \text{CO}$ als möglich hin.

Sie haben nämlich durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Anthranilsäure einen Körper $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{COO} C_2H_5 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ erhalten, der sich mit einem von G. Schmidt⁵⁾ durch Erhitzen von Kolbe's

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 30, 84.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 30, 484; 33, 18; 32, 57; 36, 370.

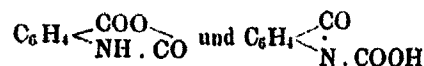
³⁾ Diese Berichte 16, 2227.

⁴⁾ Diese Berichte 22, 1673.

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 35, 370.

Isatensäure mit Aethylalkohol unter Druck entstandenen Product identisch erwies. Schmidt schreibt diesem Product die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOC}_2H_5 \\ \text{NH} \cdot \text{COOH} \end{matrix}$ zu, welche sich jedoch durch die bekannte Unbeständigkeit der freien Carbaminsäuren von selbst ausschliesst.

So haben die beiden Formeln

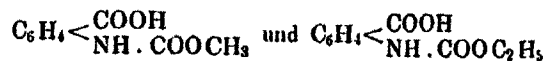


bis in die neueste Zeit neben einander bestanden, bis vor Kurzem E. Erdmann ¹⁾ weitere Beweise für die Anhydridformel beigebracht hat. Diesem Forscher ist es auch gelungen, eine neue Darstellungsweise für das bisher in grösserer Menge schwer herzustellende Isatensäureanhydrid zu finden, die in der Einwirkung von Phosgen auf anthranilsaures Natrium besteht und nach den gegebenen Angaben fast quantitativ verlaufen soll.

Ein wohl gleichwerthiges Verfahren zur Gewinnung von Isatensäureanhydrid dürfte das im Folgenden angegebene sein.

Wie schon im Vorhergehenden erwähnt, haben Niementowski und Rozánski durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Anthranilsäure den Körper $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{NH} \cdot \text{COOC}_2H_5 \end{matrix}$ erhalten und diesen durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester in Isatensäureanhydrid übergeführt.

Als wir im Verlauf einer Untersuchung über die Umwandlungsproducte der Halogenimide der Phtalsäure durch Natriumalkoholate die Verbindungen



leicht in jeder gewünschten Menge gewinnen konnten, so lag der Gedanke nahe, neue Versuche zur Gewinnung des Isatensäureanhydrids anzustellen.

Bei Wiederholung der Versuche von Niementowski und Rozánski stellte sich heraus, dass bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf diese sauren Ester der Carboxyanthranilsäure oder Monoisatöseester, wie sie Erdmann neuerdings bezeichnet hat, nur geringe Mengen Isatöseureanhydrid gewonnen werden, was Erdmann in seiner Abhandlung auch bestätigt.

Bei weiteren Versuchen, die Alkoholabsplaltung durch andere Agentien zu bewirken und so zum Isatöseureanhydrid zu gelangen, erwies sich das Acetylchlorid als ein hervorragendes Mittel zu diesem Zweck.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2159—72.

Merkwürdigerweise verläuft die Reaction bei Anwendung des Essigsäureanhydrids an Stelle des Acetylchlorids in ganz anderem Sinn, indem dasselbe zur Bildung von Acetylantranil führt.

Im Folgenden seien die eingehaltenen Bedingungen näher angegeben:

Darstellung des Chloryl- und Bromyl-Phtalimids.

Bromylphtalimid¹⁾, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{NBr}$. Zur Darstellung des am Stickstoff bromirten Phtalimids wurde zunächst in der Weise verfahren, dass man auf Phtalimidkalium in einem gegen Brom möglichst indifferenten Lösungsmittel (Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff) 1 Mol.-Gew. Brom zur Einwirkung brachte. Je nach der Menge der Verdünnungsmittel tritt mehr oder weniger starke Erwärmung ein, und die Farbe des Broms verschwindet anfangs sofort, später gegen Ende der Reaction erst allmählich. Man lässt einige Stunden stehen, filtrirt von dem Gemenge des nun entstandenen Products und Bromkaliums ab und extrahirt das erstere im Soxhlet-Apparat mit einem der genannten Lösungsmittel.

Da nach dieser eben angegebenen Methode verhältnissmässig nur kleine Mengen auf einmal verarbeitet werden konnten, so wurde der folgende Weg eingeschlagen: 20 g Phtalimid werden mit 6.4 g festem Natronhydrat in 250 ccm Wasser, welches auf ca. 0° abgekühlt ist, in Lösung gebracht und diese Lösung in ein eiskalt gehaltenes Gemisch von 21.7 g Brom mit 500 ccm Wasser unter gutem Umrühren einlaufen gelassen.

Das sich sofort als weisser, dicker Niederschlag abscheidende Bromylphtalimid wird scharf abgesaugt, mit Eiswasser gut ausgewaschen und auf Thontellern getrocknet.

Aus Benzol krystallisirt es in schönen Nadeln, welche über 180° weich werden und zwischen 206–207° völlig schmelzen.

0.2327 g Sbst.: 0.1929 AgBr.

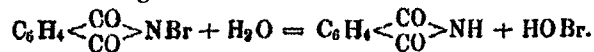
$C_6H_4NO_2Br$. Ber. Br 35.39. Gef. Br 35.48.

Erhitzt man das Bromylphtalimid mit Toluol, so tritt bald eine äusserst energische Reaction ein, und es entweichen stechend riechende Dämpfe von Benzylbromid. Auch auf Alkohol wirkt das Bromylphtalimid in der Hitze verändernd ein, wahrscheinlich unter Bildung von Estern der unterbromigen Säure.

Im Probirröhrchen trocken erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von Brom. Mit warmem Wasser zersetzt es sich unter Bildung von

¹⁾ D. R.-P. No. 102068 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.

Phtalimid einerseits und unterbromiger Säure andererseits im Sinne folgender Gleichung:



Chlorylphtalimid¹⁾, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array}\right\rangle\text{NCl}$. In noch einfacherer

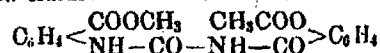
Weise lässt sich das Chlorylphtalimid darstellen. Zu diesem Zweck leitet man in einen mit Rührwerk versehenen Rundkolben, welcher mit 500 ccm Wasser von 8° beschiekt ist und zur Erhaltung dieser Temperatur mit Eis gekühlt wird, einen Chlorstrom. Gleichzeitig lässt man aus einem Tropftrichter langsam eine kalt gehaltene Lösung von 20 g Phtalimid in 250 ccm Wasser, in welchem 6.4 g festes Natronhydrat gelöst sind, hinzulaufen, wobei man dafür Sorge tragen muss, dass stets Chlor im Ueberschuss vorhanden ist. Nach Zugabe der gesammten Phtalimidnatriummengde wird der gebildete Niederschlag abgesaugt, ausgewaschen und auf Thontellern getrocknet. Aus Benzol erhält man farblose Nudeln, die beim Erhitzen bei 170° weich werden und zwischen 183—185° schmelzen.

0.2170 g Sbst.: 0.1720 AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 19.45. Gef. Cl 19.58.

Einwirkung von Natriumalkoholat auf Chloryl- und Bromyl-Phtalimid.

Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Chloryl- oder Bromyl-Phtalimid entstehen je nach den eingehaltenen Bedingungen zwei verschiedene Producte, von denen das eine den Dimethylester der Carboxanthranilsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \text{NH.COOCH}_3 \end{array}\right\rangle$, vom Schmp. 60—61°, das andere einen Harnstoff von der Formel



darstellt. Die Bildungsweise des einen oder anderen der beiden Körper hängt wesentlich von der Concentration der Methylatlösung ab, was auch Lengfeld und Stieglitz²⁾ bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Bromylbernsteinsäureimid constatirt haben. Während man es bei hinreichender Verdünnung in der Hand hat, ausschliesslich den Dimethylester frei von Harnstoff zu gewinnen, ist es bisher nicht gelungen, den Harnstoff frei von Dimethylester zu erhalten.

Carboxanthranilsäuredimethylester, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \text{NH.COOCH}_3 \end{array}\right\rangle$

4 g metallisches Natrium werden in 200 ccm absolutem acetonfreiem Methylalkohol gelöst und die Lösung nach dem Abkühlen auf

¹⁾ D. R.-P. I. c.

²⁾ Amer. Chem. Journ. 15, 215—22; 15, 504—18.

0° mit 40 g trockenem Bromyl- oder Chloryl-Phtalimid beschickt. Es tritt eine schwach rothe Färbung ein und das Bromylphtalimid geht allmählich unter Temperatursteigerung und Abscheidung von Bromnatrium in Lösung. Zur Vollendung der Reaction erwärmt man noch ca. 1 Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden, saugt von einem geringen Niederschlag heiss ab und verjagt den Alkohol. Es resultirt ein rothbraunes, bald erstarrendes Oel, welchem stets geringe Mengen von Phtalimid beigemischt sind. Auch wenn man von ganz reinem Bromid ausgeht, lässt sich die Bildung von Imid nicht ganz vermeiden. — Zur Entfernung des Phtalimids wird die Masse mit verdünnter Natronlauge verrieben, abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und zur völligen Reinigung der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 12 mm Druck (170—175° Badtemperatur), destillirt der Ester zwischen 165—166° als farbloses, stark lichtbrechendes Oel über, welches in der Vorlage bald krystallinisch erstarrt. Der neutrale Ester der Carboxanthranilsäure ist leicht löslich in Aether, Ligroin und Alkohol. Aus Ligroin krystallisirt die Substanz in grossen, derben Krystallen vom Schmp 60—61°.

0.1442 g Sbst.: 0.3030 g CO₂, 0.0684 g H₂O. — 0.1381 g Sbst.: 0.2912 g CO₂, 0.0671 g H₂O.

C₁₀H₁₁NO₄. Ber. C 57.42, H 5.26.
Gef. » 57.31, 57.51, » 5.27, 5.39.

Die Ausbeute an neutralem Ester beträgt nach dem oben geschilderten Verfahren bis gegen 90 pCt. der Theorie.

Carboxanthranilsäurediäthylester, C₈H₄ < $\begin{matrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH.COO C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$.

In gleicher Weise wie mit Natriummethylat reagiren die Halogenimide mit Natriumäthylatlösung. Der hierbei entstehende Diäthylester ist leicht löslich in Ligroin, Aether und Benzol. Aus Ligroin oder Benzol krystallisirt er in harten, derben Krystallen vom Schmp. 43—44°; im Vacuum destillirt, geht er bei 10 mm Druck bei 174° über.

0.1655 g Sbst.: 0.3710 g CO₂, 0.0940 g H₂O. — 0.1610 g Sbst.: 0.3585 g CO₂, 0.0905 g H₂O.

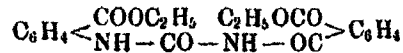
C₁₂H₁₅NO₄. Ber. C 60.76, H 6.33.
Gef. » 61.14, 60.73, » 6.31, 6.25.

Das am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom dieses Esters besitzt sauren Charakter. Fügt man zur ätherischen oder benzolischen Lösung eines dieser Ester Natrium, so entwickelt sich reichlich Wasserstoff unter Bildung eines Natriumsalzes. Dasselbe fällt auch auf Zusatz einer concentrirten Natriumäthylatlösung zu einer Lösung des Esters in Aether als weisses Pulver aus.

0.1913 g Sbst.: 0.0590 g Na₂SO₄.
C₁₂H₁₄NO₄Na. Ber. Na 9.95. Gef. Na 10.00.

Entstehung der Verbindung $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} COOCH_3 \quad CH_3COO \\ NH-CO-NH-OC \end{array} \right\rangle C_6H_4$.

Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf die Halogenimide der Phthalsäure wurde nur in der Concentration gearbeitet, dass die Entstehung des Harnstoffes



ausgeschlossen war. Die homologe Methylverbindung war früher bei der Einwirkung concentrirter Natriummethylatlösung auf Bromylphthalimid erhalten worden. Diese Verbindung schmilzt bei 142–143° unter Zersetzung, ist unlöslich in Benzol, Aether und Ligroin und lässt sich aus Methylalkohol, Toluol und Chloroform umkrystallisiren. Interessant ist es, dass diese Verbindung, aus Chloroform umkrystallisirt, dieses Lösungsmittel, ähnlich dem Salicylid-Chloroform, fest gebunden hält und erst bei einer Temperatur von 100–110° abgibt.

0.1759 g Sbst.: 0.3926 g CO₂, 0.0973 g H₂O.

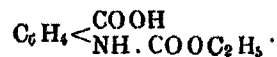
C₁₈H₁₆O₆N₂. Ber. C 60.67, H 4.49.

Gef. » 60.87, » 6.14.

Darstellung

der sauren Ester der Carboxanthranilsäure.

Die neutralen Ester der Carboxanthranilsäure gehen durch Behandlung mit einem weiteren Atom-Gewicht Natrium in alkoholischer Lösung quantitativ in die sauren Ester dieser Säure über. Diese Verbindungen sind identisch mit den von G. Schmidt¹⁾ durch Einwirkung von Methyl- resp. Aethyl-Alkohol auf Isatosäure neben Anthranilsäureestern dargestellten Estern und dem von Niementowski und Rozanski²⁾ durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf Anthranilsäure erhaltenen Körper:



Zu ihrer Darstellung verfährt man folgendermaassen:

Zu einer Lösung von 30 g neutralem Diäthylester in 40 ccm gewöhnlichem Aethylalkohol werden 2.9 g Natrium, gelöst in 50 ccm Aethylalkohol, zugefügt. Nach kurzer Zeit erwärmt sich die Masse und erstarrt nach einigem Schütteln zu einem Krystallbrei. Nach dem Verjagen des Alkohols wird das zurückbleibende Natriumsalz in Wasser gelöst und daraus der saure Ester mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Die Substanz schmilzt unter Wasser und geht dabei allmählich in Lösung. Beim Erkalten scheidet sie sich in Form feiner Nadeln ab vom Schmp. 126° (unter Zersetzung). Die Ver-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 30, 485–56; [2] 36, 370.

²⁾ Diese Berichte 22, 1673.

muthung, dass sich beim Erhitzen unter Alkoholabspaltung Isatosäure bilden werde, bestätigte sich nicht; es bleibt ein amorph, unlöslicher Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde.

In gleicher Weise lässt sich auch der saure Methylester darstellen.

Ueberführung des sauren Carboxanthranilsäureäthylesters in Isatosäureanhydrid¹⁾.

Durch die leichte Darstellbarkeit der sauren Carboxanthranilsäureester schien ein guter Weg zur Gewinnung des Isatosäureanhydrids gegeben zu sein. Niementowski und Rozanski²⁾ haben, wie schon gesagt, gefunden, dass durch Einwirkung von Chlorameisensäureester auf Anthranilsäure Isatosäureanhydrid entsteht, wobei Carboxäthylanthranilsäure intermediär gebildet wird. Nach dieser Methode werden indessen nur geringe Mengen Isatosäureanhydrid erhalten. Eine fast quantitative Ausbeute erzielt man jedoch, wenn man an Stelle des Chlorameisensäureesters Acetylchlorid anwendet, wie man aus folgender Versuchsanordnung ersieht:

38.5 g saurer Carboxanthranilsäureäthylester werden mit 150 ccm Acetylchlorid versetzt und bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Zunächst geht der saure Ester klar in Lösung, worauf dann plötzlich die Abscheidung des Isatosäureanhydrids in schön krystallinischer Form eintritt. Man saugt von dem gebildeten Niederschlag ab, und gewinnt eine geringe Menge, die in dem Filtrat gelöst geblieben ist, durch Verjagen des Acetylchlorids. Aus Aceton krystallisirt das Isatosäureanhydrid in schönen quadratischen Tafeln, welche Hr. Dr. Fock zu messen die Güte hatte. Er theilte darüber Folgendes mit:

Isatosäureanhydrid.

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 0.7029 : 1 : 0.6797.$$

$$\beta = 86^{\circ}25'.$$

$$\text{Beobachtete Formen: } b = \{010\} \infty P \infty, p = \{111\} - P,$$

$$o = \{\bar{1}11\} + P \text{ und } r = \{\bar{3}01\} + 3P \infty.$$

Die farblosen Krystalle sind tafelförmig nach dem Pinacoid $b \{010\}$ und etwa 3 mm lang bzw. breit und $\frac{1}{2}$ mm dick. Die Formen $p \{111\}$ und $o \{\bar{1}11\}$ herrschen gleichmässig vor, während $r \{\bar{3}01\}$ vielfach fehlt und nur an einzelnen Individuen grössere Ausdehnung zeigt.

¹⁾ Zum Patent angemeldet.

²⁾ Diese Berichte 22, 1673.

	Beobachtet:	Berechnet:
$p:p = (111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 56^{\circ} 38'$		—
$o:o = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 53^{\circ} 28'$		—
$p:o = (111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 77^{\circ} 20'$		—
$p:o = (111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 80^{\circ} 31'$		$80^{\circ} 29'$
$r:o = (\bar{3}01):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 88^{\circ} 20'$		$88^{\circ} 15'$
$r:p = (\bar{3}01):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 66^{\circ} 2'$		$66^{\circ} 11'$

Spaltbarkeit vollkommen nach $r = \{\bar{3}01\}$.

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene.

Erste Mittellinie scheinbar etwa 8° geneigt gegen die Normale zu $r \{\bar{3}01\}$ in der Richtung zur Axe a .

$2E =$ etwa 90° (nach Schätzung).

Dispersion $\rho > \nu$.

Aus Alkohol krystallisiert dasselbe in derben, durchsichtigen Krystallen, die sich bei 240° unter Aufblähen zersetzen. Durch kohlen-saures Natrium geht das Isatosäureanhydrid allmählich vollkommen in Lösung, und kann, wenn die Lösung nicht zu lange gestanden hat, unverändert wieder ausgefällt werden.

0.2087 g Subst.: 0.4508 g CO_2 , 0.0593 g H_2O .

$C_7H_5NO_3$. Ber. C 58.89, H 3.06.

Gef. » 58.89, » 3.15.

Darstellung von Anthranilsäureestern durch Einwirkung von Alkoholaten auf Isatosäureanhydrid.

Durch Einwirkung von Natriumalkoholaten geht das Isatosäureanhydrid zunächst in die Natriumsalze der Carboxanthranilsäure über, die dann bereits durch Wasser in Anthranilsäureester übergeführt werden.

So gewinnt man z. B. nach der im Folgenden angegebenen Versuchsanordnung fast quantitativ den Anthranilsäuremethylester.

25 g Isatosäureanhydrid werden zu einer Lösung von 3.5 g Natrium in 100 ccn absolutem Methylalkohol zugegeben. Beim Erwärmen geht das Isatosäureanhydrid in das entsprechende Salz des Carboxanthranilsäuremethylesters über.

Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen wird der Alkohol verjagt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Hierdurch scheidet sich ein Oel ab, welches mit Aether aufgenommen, mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und im Vacuum destilliert wurde: Bei 15 mm Druck, ($145-150^{\circ}$ Aussentemperatur) geht dasselbe constant bei 135.5° über.

Das Destillat zeigt den charakteristischen Geruch des Anthranilsäuremethylesters.

Zur Prüfung, ob auch andere Ester der Anthranilsäure durch einen charakteristischen Geruch ausgezeichnet sind, wurde in ana-

loger Weise der Amylester, Sdp. 169—70° (13½ mm) und der Isobutylester, Sdp. 156—157° (13½ mm), beide farblose Flüssigkeiten, dargestellt, welche fast keinen Geruch besitzen. Die Ausbeute an den beiden letzten Verbindungen bleibt mehr oder weniger hinter der theoretischen Ausbeute zurück. Aus der alkalischen Flüssigkeit lassen sich nach der Entfernung der Ester mittels Ausäthern durch verdünnte Schwefelsäure feste Producte ausscheiden, die wahrscheinlich als Ester der Carboxanthranilsäure anzusprechen sind. Bei der Einwirkung von Isopropylalkoholat auf Isatosäureanhydrid entsteht fast ausschliesslich die Aethersäure.

Ueberführung des sauren Carboxanthranilsäureäthylesters
in Acetylanthranil: $C_6H_4 \begin{matrix} N \cdot COCH_3 \\ \diagdown \\ CO \end{matrix}$.

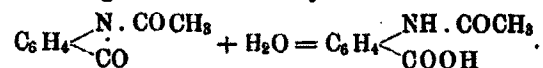
Versuche, Isatosäureanhydrid durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den sauren Ester zu erhalten, verliefen in ganz anderer Weise, als bei der Behandlung mit Acetylchlorid.

35 g saurer Aethylester wurden mit 130 ccm Essigsäureanhydrid ca. 8 Stunden im Rückflusskühler gekocht. Darauf wurde das Essigsäureanhydrid im Vacuum abdestillirt und der Rückstand, der nach dem Erkalten fest wurde, im Vacuum destillirt. Bei einem Druck von 13 mm, 150—155° Aussentemperatur, destillirte das Product unzersetzt zwischen 148—149° als bald krystallinisch erstarrendes Oel über; nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin und Alkohol im Schmelzröhrchen erhitzt, wurde der Körper bei 75° weich und schmolz klar zwischen 79—80°. Die Elementaranalyse lieferte auf Acetylanthranil stimmende Zahlen.

0.1522 g Sbst.: 0.3756 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1825 g Sbst.: 0.4490 g CO₂, 0.0725 g H₂O.

C₉H₇NO₃. Ber. C 67.08, H 4.84.
Gef. » 67.27, 67.10, » 3.95, 4.41.

Beim Kochen mit Wasser schmilzt das Acetylanthranil und löst sich dabei auf. Die erkaltete Lösung scheidet feine, seidenglänzende Nadeln ab, welche bei 185° schmelzen. Die Substanz löst sich in kohlensaurem Natrium und erweist sich identisch mit der bereits auf verschiedenen Wegen erhaltenen Acetylanthranilsäure.



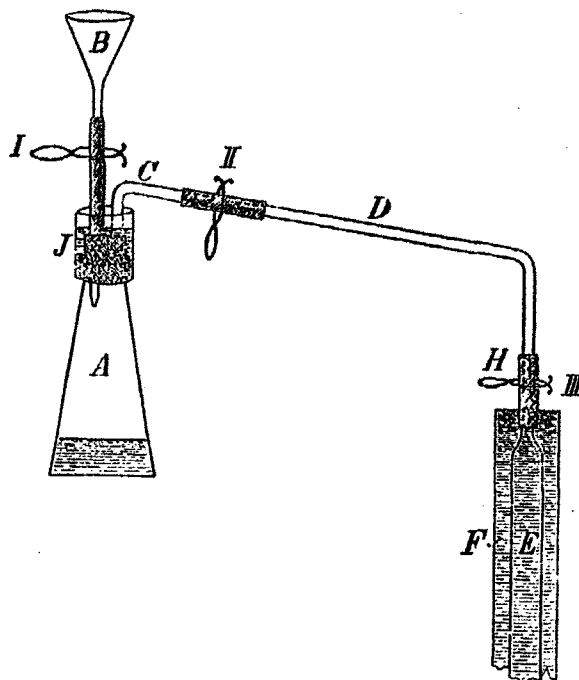
S. G. v. Knorre und K. Arndt: Ueber die Oxydation
des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 22. December.)

Durch die Aufgabe, Hydroxylamin neben Salpetersäure quantitativ zu bestimmen,¹⁾ wurden wir veranlasst, das Verhalten dieses merkwürdigen Körpers bei Gegenwart von oxydirenden Substanzen eingehender zu untersuchen.

In der Literatur finden sich hierüber nur spärliche Angaben, die überdies meist nur qualitativer Natur sind²⁾.

Bei unseren Versuchen verfahren wir folgendermaassen (vergl. Figur):



Die wässrige Lösung des Hydroxylamins bezw. des Oxydationsmittels wurde in einen starkwandigen Erlenmeyer-Kolben A ge-

¹⁾ Vergl.: G. v. Knorre, »Ueber die Bestimmung der Salpetersäure bei Anwesenheit von Hydroxylamin und Ammoniak«, Chem. Ind. 1890, No. 12.

²⁾ Vergl.: J. Donath, diese Berichte 10, 766; W. Moyerling, diese Berichte 10, 1940; Frémy, Compt. rend. 70, 71; V. Meyer, Ann. d. Chem. 175, 141; Bertoni, Gaz. chim. ital. 9, 571; Hofmann und Küssert diese Berichte 31, 64 u. s. w.

geben, welchen ein doppelt durchbohrter Gummistopfen verschloss; durch die eine Bohrung ging ein zu einer Spitze ausgezogenes Glasrohr, das durch Gummischlauch mit einem kleinen Trichter *B* in Verbindung stand; in der anderen Bohrung steckte, mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidend, das gebogene Glasrohr *C*, welches durch ein Stückchen Gummischlauch mit einem zweiten gebogenen Glasrohr *D* verbunden war.

E ist eine ungraduirte Gasbürette, die von einem Wassermantel *F* umgeben ist und aus einer Niveauflasche mit Quecksilber bis zur oberen Oeffnung des übergeschobenen Capillarschlauches *H* gefüllt wird. I, II, III sind Quetschhähne.

(Für die Versuche mit Uebermangansäure und mit Chromsäure wurden an Stelle des Trichters *B*, des Gummischlauchs und des Quetschhahns I ein Tropftrichter mit Glashahn angewandt.)

Zunächst wird durch Kochen (I und II geöffnet) alle Luft aus dem Erlenmeyer verdrängt, dann das freie Ende der Glasröhre *D* in den auf der Bürette sitzenden Capillarschlauch geschoben, II geschlossen, III geöffnet, worauf das Quecksilber rasch bis II steigen muss. Nun wird I geschlossen und gleichzeitig die Flamme ausgedreht. Bald ist in *A* Unterdruck entstanden und man lässt nun durch den Trichter *B* die Lösung des Oxydationsmittels, welche unmittelbar vorher durch Auskochen von absorbirten Gasen befreit worden ist¹⁾, bezw. die Lösung des Hydroxylamins zufließen. Die durch die eintretende Reaction entstandenen Gase werden durch erneutes Kochen bei geöffneten Quetschhähnen II und III in die Bürette übergetrieben. Aus *E* wird das Gas später in eine graduirte, ebenfalls mit Wassermantel versehene Gasbürette übergeführt. Von dem nach *E* überdestillirten Wasser etwa absorbirtes Gas kann ziemlich vollständig dadurch ausgetrieben werden, dass man *F* mit kochendem Wasser füllt.

Bei einigen Versuchen liessen wir die Lösung im Erlenmeyer erkalten, bevor aus dem Trichter das ebenfalls erkaltete Reagens zufluss. Um auch hier, wo in *A* ein sehr bedeutender Unterdruck entstand, das Eindringen von Luft zu verhüten, wurde über dem Hals des Erlenmeyer ein Stück weites Glasrohr *J* mit Gummi befestigt und das so entstandene kleine Gefäss bis über den Rand des verschliessenden Stopfens mit Wasser gefüllt.

Diese Anordnung wurde, nachdem sie einmal getroffen war, auch bei späteren Versuchen, bei denen kein hohes Vacuum entstand, beibehalten.

¹⁾ Wasserstoffsperoxyd wurde vorher im Vacuum von den darin gelösten Gasen befreit.

Das entwickelte Gas wurde in der von uns in einer früheren Abhandlung¹⁾ angegebenen Weise analysirt, indem es, mit einem Ueberschuss von Wasserstoff gemischt, durch eine hellrothglühende Drehschmidt'sche Platincapillare geleitet und die dadurch bewirkte Contraction abgelesen wurde. Der aus Stickstoff und unverbranntem Wasserstoff bestehende Gasrest wurde nun mit einem Ueberschuss von Luft gemischt und durch den Funken zur Explosion gebracht; auf diese Weise wurde der in der Platincapillare verbrauchte Wasserstoff und der entstandene Stickstoff bestimmt.

Um den Fehler, welcher durch den Gaseinhalt der Platincapillare nebst ihren Verbindungsstücken verursacht wird, rechnerisch zu beseitigen, wurde in Vorversuchen gemessen, um wieviel das Volumen des in der Capillare enthaltenen Gases zunahm, wenn der Druck von 1 auf $\frac{1}{2}$ Atmosphäre vermindert wurde: wir fanden bei mehreren Versuchen übereinstimmend 0.8 ccm als Zunahme des Volumens; also fasste die Capillare mit ihren Ansätzen 0.8 ccm Gas. Vor jeder Analyse eines Gasgemisches glühten wir die Platincapillare sorgfältig aus, während Luft durchgesogen wurde. So waren wir sicher, dass die Capillare bei Beginn der Analyse nur Luft und zwar 0.64 ccm Stickstoff und 0.16 ccm Sauerstoff enthielt.

Hatte das zu untersuchende, mit überschüssigem Wasserstoff gemischte Gas die glühende Platincapillare passirt, so liessen wir erkalten und liess das Volumen des Gases ab, während die Verbindung nach der Capillare geöffnet war, sodass nun die Capillare 0.8 ccm des Gasrestes bei Atmosphärendruck enthielt.

Wir wollen an einem Beispiel dies erläutern:

Wir mischten von einem zu untersuchenden Gase . . .	20.8 ccm
mit Wasserstoff zum Gesamtvolumen	45.5 »
Nach dem Leiten durch die Platincapillare war	
das Volumen	38.5 »
mit Luft gemischt	96.8 »
nach der Explosion	70.6 »

Folglich war die Contraction nach dem Leiten durch die Platincapillare 7.0 ccm; nun waren aber in der Capillare 0.8 ccm Luft enthalten mit 0.16 ccm Sauerstoff, die ihrerseits mit 0.32 ccm Wasserstoff Wasser bildeten, wobei ein Gasvolumen von 0.5 ccm verschwand; von der beobachteten Contraction sind daher 0.5 ccm abzuziehen; demnach die Contraction corrigirt 6.5 ccm.

Durch die Explosion trat eine Volumverminderung von 26.2 ccm ein, die $26.2 \times \frac{2}{3} = 17.5$ ccm Wasserstoff entspricht; in dem Gasrest von 38.5 ccm waren also 17.5 ccm Wasserstoff und 21.0 ccm

¹⁾ Diese Berichte 32, 2136.

Stickstoff enthalten; aus derselben Mischung bestand auch der in der Capillare zurückgebliebene Gasrest von 0.8 ccm, demnach aus rund 0.4 ccm H_2 und 0.4 ccm N_2 .

Die 0.16 ccm Luftsauerstoff hatten 0.3 ccm H_2 verbraucht, 0.4 ccm H_2 sind in der Capillare, die ursprünglich zugesetzte Wasserstoffmenge betrug 24.7, folglich waren mit dem zu untersuchenden Gase verbrannt:

$$24.7 - 17.5 - 0.3 - 0.4 = 6.5 \text{ ccm } H_2.$$

Im Gasrest sind $38.5 - 17.5 = 21.0$ ccm N_2 enthalten, ferner in der Capillare 0.4 ccm N_2 ; davon sind abzuziehen 0.6 ccm N_2 , die aus den 0.8 ccm Luft herrühren; somit stammen aus dem Gase 20.8 ccm N_2 .

Es ergibt sich also:

- | | |
|---------------------------------------|----------|
| 1. Volumen des Gases | 20.8 ccm |
| 2. Contraction | 6.5 » |
| 3. verbrauchter Wasserstoff | 6.5 » |
| 4. im Rest Stickstoff | 20.8 » |

Demnach bestanden die 20.8 ccm Gas aus 6.5 ccm N_2O und 14.3 ccm N_2 .

Entsprechend verfährt man bei Gemischen von NO und N_2O , N_2O und O_2 .

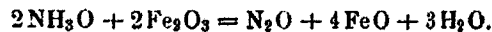
Natürlich stimmten oft die aus diesen 4 Daten hergeleiteten Werthe nicht vollständig überein; jedoch waren dann die Abweichungen nur gering und der abgeleitete Mittelwerth um so genauer.

Im Folgenden wollen wir, um nicht weitschweifig zu werden, nur die Endergebnisse der Gasanalysen mittheilen.

Durch Vorversuche controllirten wir zunächst, ob Hydroxylaminchlorid in wässriger Lösung bei längerem Kochen unzersetzt bleibt.

Um den Gehalt an Hydroxylaminchlorid nach dem Kochen der Lösung zu ermitteln, benutzten wir das auf folgender Grundlage beruhende, von W. Meyeringh (u. a. O.) angegebene Bestimmungsverfahren.

Hydroxylaminsalze reagiren mit Eisenoxydsalzen nach der schematischen Gleichung:



Die Reaction verläuft quantitativ, sodass durch Titration des gebildeten Eisenoxydsalzes die Menge des Hydroxylamins indirect ermittelt werden kann.

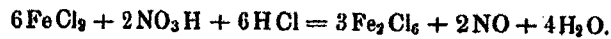
75 ccm wässriger Lösung, enthaltend 0.4057 g $NH_3O.HCl$, wurden bis auf etwa 5 ccm eingedampft, dann auf 250 ccm verdünnt, hiervon 100 ccm mit Schwefelsäure angesäuert und 80 ccm gesättigte

Ferriammoniumsulfatlösung zugesetzt. Nachdem 5 Minuten lang gekocht war, wurde das gleiche Volumen Wasser hinzugefügt und mit Permanganat titirt. Es wurden 53.8 ccm Permanganat verbraucht, während eine entsprechende Menge der ursprünglichen Lösung 55.6 ccm erforderte. Bei unseren eigentlichen Versuchen verwandten wir meist das noch beständigere Hydroxylaminsulfat und dampften bei weitem nicht so stark ein.

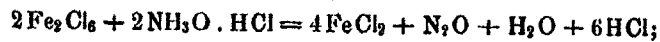
Frühere, von dem Einen von uns angestellte Versuche über die Bestimmung von Salpetersäure bei Gegenwart von Hydroxylamin nach dem Verfahren von Schulze-Tiemann lieferten das unerwartete Resultate, dass meistens das Volum des entwickelten Stickoxyds durch die Anwesenheit von Hydroxylamin kaum beeinflusst wurde.

Je 50 ccm einer Salpeterlösung (enthaltend 0.1434 g KNO_3) lieferten z. B. mit salzsaurer Eisenchloridlösung gekocht 30.3 und 30.3 ccm NO , während bei Zusatz von je 0.2600 g Hydroxylaminchlorid unter sonst gleichen Bedingungen 30.1 ccm bzw. 30.0 ccm Gas erhalten wurden.

Dies Resultat dürfte aus den folgenden Gründen als auffällig zu bezeichnen sein: Die Einwirkung der Salpetersäure auf Eisenchlorür bei Gegenwart von Salzsäure erfolgt bekanntlich im Sinne der Gleichung:



Nun wirkt aber Hydroxylamin auf eine Eisenoxydsalzlösung unter Entwicklung von Stickoxydul reducirend ein, gemäss der Reactionsgleichung:



darauf beruht ja das bereits erwähnte Meyeringh'sche Bestimmungsverfahren für Hydroxylamin. Zieht man beide Reactionen in Betracht, so lässt sich demgemäss erwarten, dass das durch Einwirkung der Salpetersäure aus dem Eisenchlorür zunächst gebildete Eisenchlorid weiterhin durch das in Lösung befindliche Hydroxylaminsalz wieder reducirt und dementsprechend ein Gasgemisch von Stickoxyd (aus der Salpetersäure stammend) und Stickoxydul (aus dem Hydroxylamin) erhalten wird.

I. Um in dieser Beziehung Klarheit zu erlangen, studirten wir zunächst das Verhalten von Kaliumnitrat zu Hydroxylamin bei An- und Abwesenheit von Säure, Eisensalzen u. s. w.

Lässt man zu einer Hydroxylamin-Chlorid- oder -Sulfat-Lösung Kaliumnitrat hinzufliessen und erwärmt, so findet nur bei Gegenwart einer grösseren Menge freier Salzsäure oder Schwefelsäure eine Gasentwicklung statt.

Zu den folgenden Versuchen wurden Lösungen verwandt, die in 50 ccm enthielten:

- a) 0.8115 g $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$,
- b) 0.3054 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$,
- c) 0.1885 g KNO_3 .

Im Folgenden seien diese Lösungen kurz mit a, b und c bezeichnet.

1. 25 ccm b und 25 ccm c lieferten gekocht keine Gasentwicklung, auch nicht auf Zusatz von 20 ccm stark verdünnter Schwefelsäure, enthaltend etwa 0.2 g Schwefelsäure.

2. Dieselben Ergebnisse wurden erhalten unter Anwendung von 10 ccm a, 50 ccm c und 0.1 g Schwefelsäure; auf weiteren Zusatz von 1 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.1), enthaltend etwa 0.2 g Salzsäure, trat ebenfalls keine Gasentwicklung beim Kochen ein.

3. 50 ccm Lösung c und 25 ccm b lieferten mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (spec. Gewicht 1.18) versetzt und gekocht 22 ccm Gas (auf 0° und 760 mm reducirt) und zwar reines Stickoxydul; aus 0.1527 $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ berechnen sich 20.8 ccm N_2O ; da 22 ccm Gas erhalten wurden, dürfte auch ein Theil des Nitrastickstoffs in N_2O übergeführt werden.

4. 10 ccm von a und 50 ccm c wurden mit 25 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.12) versetzt; als schon stark eingedampft war, begann eine immer reger werdende Gasentwicklung; nach Zusatz von weiteren 20 ccm verdünnter Salzsäure und nochmaligem Kochen wurden insgesamt 20.2 ccm N_2O erhalten¹⁾.

Durch die folgenden Versuche sollte nunmehr das Verhalten von Kaliumnitrat zu Hydroxylamin bei Gegenwart von Eisensalzen näher erforscht werden.

5. 10 ccm a und 50 ccm c lieferten mit 20 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.12) und einer Spur von Eisenchlorür versetzt 24.5 ccm Gas, bestehend aus 21.8 ccm N_2O und 3.2 ccm NO.

6. 50 ccm c und 10 ccm a lieferten mit 25 ccm gesättigter, ausgekochter Eisenchlorürlösung gekocht 40.5 ccm, ferner bei einem zweiten Versuche 40.8 ccm Gas, das sich als reines Stickoxyd erwies²⁾. (50 ccm der Lösung c, nach dem Verfahren von Schulze-Tiemann für sich untersucht, lieferten bei verschiedenen Versuchen 40.3 ccm, 40.3 ccm und 40.1 ccm NO.)

Durch Zusatz von freier Salzsäure wurde unter sonst gleichen Bedingungen bei einem weiteren Versuche sofort ein grösseres Gasvolumen (55.0 ccm) erhalten und zwar in diesem Falle ein Gemenge von Stickoxyd und Stickoxydul.

¹⁾ Aus 0.1623 g $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$ berechnen sich 26.1 ccm N_2O .

²⁾ Für 0.1885 g KNO_3 berechnen sich 41.7 ccm NO.

7. Es sollte untersucht werden, welchen Einfluss ein Eisenchloridgehalt der Eisenchlorürlösung ausübt. Zu dem Ende wurden 50 ccm c und 10 ccm a mit 25 ccm gesättigter Eisenchlorürlösung gemischt, in welcher 2 g Eisenchlorid, ($\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$), gelöst waren.

Auch in diesem Falle wurden zunächst 40,8 ccm Stickoxyd erhalten. Als die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurden 25 ccm ausgekochte Salzsäure (spec. Gewicht 1.12) nachgegeben; beim Kochen stellte sich erneute Gasentwicklung ein; das Gesamtvolumen der übergeführten Gase betrug 59 ccm; die Analyse ergab einen Gehalt von 41 ccm NO und 18 ccm N_2O .

Aus den angeführten Versuchen ergibt sich, dass man bei Mischungen von Nitraten und Hydroxylaminsalzen nach dem Verfahren von Schulze-Tiemann eine annähernde Salpetersäurebestimmung ausführen kann, wenn man dafür sorgt, dass die im grossen Ueberschuss zu verwendende Eisenchlorürlösung wenig freie Salzsäure enthält; dem Stickoxyde sind dann höchstens minimale Mengen von Stickoxydul beigemischt. Bei Gegenwart von viel freier Salzsäure entweicht aber auch aller Stickstoff des Hydroxylamins in Form von Stickoxydul.

Die folgenden Versuche betreffen die Oxydation des Hydroxylamins durch Mangansuperoxydhydrat, Kaliumpermanganat, Chromsäure, Vanadinsäure u. s. w.

II. Mangansuperoxydhydrat.

Säuert man eine Hydroxylaminsalzlösung mit Schwefelsäure an und fügt fein zertheiltes Mangansuperoxydhydrat hinzu, so erfolgt schon in der Kälte eine lebhaftere Gasentwicklung und bei Gegenwart von überschüssigem Hydroxylamin geht alles Superoxyd glatt in Lösung. Verwendet man dagegen einen Ueberschuss von Superoxydhydrat, so lässt sich im Filtrat bereits nach kurzer Einwirkung Hydroxylamin nicht mehr nachweisen; mit Schwefelsäure und Eisenvitriol entsteht eine starke Reaction auf Salpetersäure (bezw. Nitrit).

Wir liessen zu 5 g in Wasser suspendirtem Mangansuperoxydhydrat 2 ccm verdünnte H_2SO_4 (spec. Gewicht 1.18) und 1.5267 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$, gelöst in 25 ccm Wasser, einfliessen.

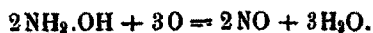
Es wurden erhalten etwa 130 ccm Gas und zwar N_2O (berechnet 208 ccm N_2O).

III. Kaliumpermanganat.

Es ist bekannt, dass eine mit Schwefelsäure angesäuerte Hydroxylaminsalzlösung in der Kälte allmählich Kaliumpermanganat entfärbt, ähnlich wie es bei der salpetrigen Säure der Fall ist; tritt schliesslich bleibende Rothfärbung ein, so ist nach Raschig¹⁾ auf 1 Mol. NH_3O

¹⁾ Ann. d. Chem. 241, 188 ff.

etwas mehr Permanganat verbraucht, als 2 Atomen Sauerstoff entspricht. In anderer Weise verläuft die Reaction bei Siedehitze; nach Raschig werden dann auf 2 Mol. NH_3O fast genau 3 Atome Sauerstoff verbraucht, im Sinne der Gleichung:



Ob dabei aber wirklich Stickoxyd entsteht, wurde von Raschig nicht festgestellt. Nach Bertoni¹⁾ entwickelt sich bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Hydroxylaminsalze neben Stickoxydul auch Stickstoff und die Lösung enthält Nitrat und Nitrit.

Um über die Zusammensetzung der Gase Aufschluss zu erhalten, wurden die folgenden Versuche ausgeführt:

1. 0.1527 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$, gelöst in 25 ccm, wurden mit etwa 7 ccm verdünnter Schwefelsäure (spec. Gewicht 1.18) angesäuert; auf Zusatz von etwa 0.7 g KMnO_4 , gelöst in etwa 15 ccm Wasser, entstanden 9.6 ccm Gas und zwar 6.6 ccm O_2 und 3 ccm N_2O .

2. 0.4076 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$, 30 ccm verdünnte Schwefelsäure (spec. Gewicht 1.18) und 1 g KMnO_4 lieferten 24.7 ccm Gas und zwar 24.1 ccm N_2O und 0.6 ccm O_2 .

3. 0.4076 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$, mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit einem geringen Ueberschuss von mit Schwefelsäure angesäuerter Permanganatlösung versetzt, ergaben 26 ccm Gas und zwar 25.6 ccm N_2O und 0.4 ccm O_2 .

Der Sauerstoff ist offenbar durch Zersetzung des überschüssigen Permanganats entstanden.

IV. Chromsäure.

Nach Bertoni (a. a. O.) entwickelt sich bei der Oxydation einer verdünnten Lösung von Hydroxylaminsalz durch Chromsäure Stickstoff und etwas Stickoxydul, und die neutralisirte Lösung enthält Nitrat und Nitrit. Nach W. Meyeringh (a. a. O.) wird Hydroxylaminchlorid durch Kaliumbichromat schon in der Kälte oxydirt; das entweichende Gas besitzt eine wechselnde Zusammensetzung und enthält auch Stickoxyd. Nach der Analyse Meyeringh's war eine Gasprobe wie folgt zusammengesetzt:

2.33 ccm NO, 17.44 ccm N_2O und 6.23 ccm N_2 .

Auch bei den von uns ausgeführten Versuchen konnten wir jedes Mal das Auftreten von Stickoxyd nachweisen.

1. 2 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wurden in Wasser gelöst und mit 5 ccm verdünnter H_2SO_4 angesäuert; dazu flossen langsam 25 ccm = 1.5267 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$. Erhalten wurden etwa 110 ccm Gas, das einen

¹⁾ A. a. O. und Centralbl. d. Chem. 1880, 177.

glimmenden Spahn entflammte und mit Luft gemischt braune Dämpfe bildete. Die Analyse ergab in Volumprocenten:

57 pCt. N_2O + 43 pCt. NO .

2. 0.8152 g $(NH_3O)_2H_2SO_4$ in 20 ccm Wasser wurden mit 5 ccm verdünnter H_2SO_4 angesäuert; dazu flossen langsam 1.6 g $K_2Cr_2O_7$, in 10 ccm Wasser gelöst. Erhalten etwa 114 ccm Gas, das einen glimmenden Spahn lebhaft entflammte und mit Luft schwach braune Dämpfe bildete. Die Zusammensetzung des Gases ergab sich zu:

82 pCt. N_2O + 18 pCt. NO .

3. Zu 10 g $K_2Cr_2O_7$, in Wasser gelöst und mit 10 ccm verdünnter H_2SO_4 versetzt, flossen langsam 10 ccm = 0.4076 g $(NH_3O)_2H_2SO_4$. Erhalten 24 ccm Gas von der Zusammensetzung:

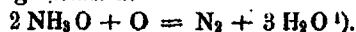
92 pCt. N_2O + 8 pCt. NO .

Durch einen grossen Ueberschuss an Chromsäure wird demnach der Gehalt des Gasgemisches an Stickoxyd wesentlich herabgesetzt; offenbar wird die Hauptmenge des Stickoxyds durch die Chromsäure weiter oxydirt (zu Nitrit bezw. Nitrat).

V. Vanadinsäure.

K. Hofmann und F. Küssert (a. a. O.) geben an, dass man mit einer Lösung von Vanadinsäure in Schwefelsäure Hydroxylamin quantitativ bestimmen kann, sowohl durch Messen des entwickelten Stickstoffvolumens, als auch durch Titration des bei der Reaction gebildeten Vanadylsulfats mit Permanganat.

Die Oxydation des Hydroxylamins durch die Vanadinsäure soll nach der Gleichung verlaufen:



Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Vanadinsäurelösung dient nach Hofmann und Küssert zweckmässig das im Handel leicht genügend rein zu erhaltene Ammoniummetavanadinat.

Um dies Verfahren der Hydroxylaminbestimmung zu studiren, wurden die folgenden Versuche angestellt.

1. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Vanadinsäure diene uns zunächst eine Vanadinsäure von Kahlbaum. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wurde soweit mit Wasser verdünnt,

¹⁾ A. Piccini (Gazz. chim. ital. 25 [2], 451—460) hat bei Gelegenheit der Darstellung und Untersuchung von Alaunen des Vanadinesquioxids (V_2O_3) die Beobachtung gemacht, dass sich mit Hydroxylaminsulfat ein Vanadinalaun nicht herstellen lässt und dass ein solcher Alaun auch nicht bestehen kann, weil das Hydroxylamin Vanadinesquioxid in schwefelsaurer Lösung zu Vanadintetroxyd (V_2O_4) oxydirt. Solche oxydirende Wirkung zeigt das Hydroxylamin nach Piccini auch gegenüber den Sesquioxiden des Titans und Molybdäns.

dass in 100 ccm der Lösung etwa 1 g Pentoxyd enthalten war. Zu einer Lösung von 0.4076 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ in 10 ccm Wasser wurden 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und darauf 100 ccm Vanadinsäurelösung (= 1 g V_2O_5) zugefügt. Die Einwirkung erfolgte bei Siedehitze. Erhalten wurden 49.4 ccm Gas, bestehend aus 15.3 ccm N_2O und 34.1 ccm N_2 , d. h. 31 pCt. N_2O und 69 pCt. N_2 .

Aus 0.4076 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ berechnen sich 55.5 ccm N_2 .

2. Hofmann und Küspert lösen die zu analysierende Substanz in verdünnter Schwefelsäure, fügen einen Ueberschuss von Vanadinsäurelösung hinzu, lassen die sofort eintretende Stickstoffentwicklung bei Zimmertemperatur zu Ende gehen, was etwa 20 Minuten dauert, und erwärmen zum Schluss einige Minuten auf 60° . Um diese Versuchsbedingungen möglichst inne zu halten, wurde in den Zersetzungskolben des oben beschriebenen Apparates die Lösung von 0.4076 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ in 10 ccm Wasser und 10 ccm verdünnte Schwefelsäure gebracht, dann durch Kochen alle Luft entfernt und nach dem Erkalten auf Zimmertemperatur langsam die obige Lösung von 1 g Vanadinsäure zugegeben, welche vorher durch Auskochen und Erkalten im Vacuum von Luft befreit war. Nach 20 Minuten wurde auf 60° erwärmt und schliesslich durch Kochen das Gas übergetrieben.

Erhalten wurden 49.6 ccm Gas und zwar 12.4 ccm N_2O und 37.2 ccm N_2 ; das Gasgemisch bestand demnach aus

25 pCt. N_2O und 75 pCt. N_2 .

In beiden Fällen (1. und 2.) ergab auch die Titration mit Permanganat zu hohe Werthe.

3. Wir vermutheten, dass dieses von den Angaben von Hofmann und Küspert abweichende Ergebniss durch Verunreinigungen der Kahlbaum'schen Vanadinsäure verursacht würde. Zur Reinigung lösten wir die Vanadinsäure in Ammoniak und fällten durch Zusatz von Chlorammonium Ammoniummetavanadinat aus; 3 g des erhaltenen Salzes wurden unter Kühlung in 20 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Wasser auf 200 ccm verdünnt.

Mit 10 ccm = 0.4076 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$, 30 ccm verdünnter H_2SO_4 , und etwa 70 ccm der Lösung von Ammoniummetavanadinat wurde darauf operirt, genau wie unter 2 beschrieben.

Erhalten wurden 49.9 ccm Gas und zwar 12.5 ccm N_2O und 37.4 ccm N_2 ; das Gemisch bestand demnach aus 25 pCt. N_2O und 75 pCt. N_2 .

4. Bei Zusatz einer zur vollständigen Oxydation der 0.4076 g Hydroxylaminsulfat nicht zureichenden Menge von Vanadinsäurelösung entwickelten sich aus der blauen Flüssigkeit 46.5 ccm Gas und zwar 18.0 ccm N_2O und 28.5 ccm N_2 , entsprechend 39 pCt. N_2O und 61 pCt. N_2 .

5. Als wir ein von E. Merck in Darmstadt bezogenes »Ammonium vanadicum purissimum« zur Herstellung der Vanadinsäurelösung verwandten, erhielten wir aus 0.4076 g Hydroxylaminsulfat bei Zusatz von 100 ccm der Vanadinsäurelösung (enthaltend 1 g des Ammoniumsulfates) 49.0 ccm Gas, welches aus 3.9 ccm N_2O und 45.1 ccm N_2 bestand, entsprechend

8 pCt. N_2O und 92 pCt. N_2 .

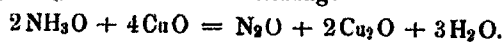
In keinem der Versuche 1. bis 5. gelang es uns, gemäß den Angaben von Hofmann und Küspert reinen Stickstoff zu erhalten; vielleicht veranlasste nicht genügende Reinheit der zuerst verwandten Vanadinsäure bzw. des daraus hergestellten Ammoniummetavanadins den hohen, zwischen 25 pCt. und 39 pCt. schwankenden Stickoxydulgehalt des entweichenden Gases; bei Verwendung des wohl reineren Merck'schen Präparates (Versuch 5) war der Gehalt an Stickoxydul auf 8 pCt. gesunken. Wenn indessen wirklich der Reinheitsgrad des verwendeten Vanadinsäurepräparates eine so erhebliche Rolle spielen sollte, so wäre es unbedingt erforderlich, das Präparat selbst mit größter Sorgfalt herzustellen; auch wäre dann die Angabe von Hofmann und Küspert, dass Ammoniummetavanadinat »im Handel leicht zu haben und zwar in reinem Zustande«, nicht zutreffend. Bemerkte sei noch, dass die Lösung des Merck'schen Präparates in Schwefelsäure nach dem Verdünnen mit Wasser deutlich nach salpetriger Säure roch. Jedenfalls wurde bei keinem Versuche das berechnete Volumen von 55.5 ccm N_2 erhalten. Die Möglichkeit ist immerhin vorhanden, dass bei Verwendung absolut reiner Vanadinsäure nur Stickstoff und zwar in berechneter Menge entsteht.

VI. Kupferlösungen.

1. Durch die Versuche von J. Donath und W. Meyeringh (a. a. O.) ist festgestellt, dass durch überschüssige Fehling'sche Lösung der ganze Stickstoff des Hydroxylamins in Stickoxydul verwandelt wird.

Donath erhielt aus 0.25025 g $NH_3O \cdot HCl$, durch überschüssige Fehling'sche Lösung 38.83 ccm N_2O (berechnet 40.2 ccm); im Filtrat vom Kupferoxydul konnte er Nitrit oder Nitrat nicht nachweisen.

Die Reaction erfolgt, wie die Untersuchungen von Donath und Meyeringh ergeben, nach der Gleichung:



Bei unseren Versuchen entwickelten 150 ccm Fehling'scher Lösung, enthaltend 5 g $CuSO_4 + 5H_2O$, aus 0.4076 g $(NH_3O)_2H_2SO_4$ 49.5 ccm Gas und zwar reines Stickoxydul (berechnet 55.5 ccm N_2O); in diesem Falle verwandten wir keine besondere Sorgfalt darauf, den

vom überdestillierten Wasser absorbirten Rest des Stickoxyduls in die Messröhre überzutreiben).

2. Versetzt man dagegen eine Hydroxylaminsalzlösung mit überschüssigem Kupfersulfat und erwärmt mit Kali- oder Natron-Lauge, so enthält das entweichende Stickoxydul auch etwas Stickoxyd beigemischt.

5 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, gelöst in 5 ccm Wasser, erzeugten z. B. aus 0.4076 g $(\text{NH}_2\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ bei Siedehitze auf Zusatz überschüssiger Kalilauge 53.5 ccm Gas und zwar 49.4 ccm N_2O und 4.1 ccm NO . Stets lässt sich im Filtrat vom Kupferoxydul Nitrat (bezw. Nitrit) nachweisen.

VII. Quecksilberchlorid.

Eine Lösung von 5 g Quecksilberchlorid ergab mit 0.4076 g $(\text{NH}_2\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ und überschüssiger Kalilauge 25 ccm Gas und zwar 22.5 ccm N_2O und 2.5 ccm NO .

Das angesäuerte Filtrat vom Quecksilberniederschlage entfärbte energisch Permanganat und lieferte mit Diphenylamin und Schwefelsäure eine starke Blaufärbung.

VIII. Kaliumpersulfat.

1. Aus 10 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, in heissem Wasser gelöst, 0.4076 g $(\text{NH}_2\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ und 30 ccm verdünnter Schwefelsäure entwickelten sich 110 ccm Gas, das sich als reiner Sauerstoff erwies.

Die Lösung gab mit Schwefelsäure und Eisenvitriol starke Reaction auf Nitrat bezw. Nitrit.

2. 0.4989 g $(\text{NH}_2\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$, in 50 ccm Wasser gelöst, wurden mit 10 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt; darauf wurde zur Zerstörung etwa noch vorhandenen Hydroxylamins mit überschüssiger Kalilauge fast zur Trockne eingedampft und im Rückstand die gebildete Salpetersäure nach dem Verfahren von Ulsch bestimmt; es ergab sich, dass 27 pCt. des Hydroxylamins zu Salpetersäure oxydirt waren.

3. Bei einem weiteren Versuche wurde dieselbe Menge Hydroxylaminsulfat-Lösung mit 20 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht und weiter, wie unter 2. beschrieben, untersucht; es waren 30 pCt. des Hydroxylamins zu Salpetersäure oxydirt worden.

IX. Wasserstoffsperoxyd.

Das bei Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Hydroxylaminsulfat in kleiner Menge entstehende Gas erwies sich als reiner Sauerstoff.

Fassen wir die Ergebnisse unserer Untersuchung kurz zusammen, so ist hervorzuheben, dass bei Oxydation des Hydroxylamins meist Stickoxydul als Hauptproduct entsteht, dem oft Stickoxyd beigemischt

ist; in der Lösung lässt sich fast immer Salpetersäure bezw. salpetrige Säure nachweisen. Die relativen Mengen dieser Stickstoffsauerstoff-Verbindungen variiren je nach der Art des Oxydationsmittels, der Concentration der Lösungen u. s. w. Nur in einem Falle, bei der Oxydation durch Vanadinsäure entstand Stickstoff und zwar als Hauptproduct.

Charlottenburg, December 1899.

Elektrochem. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule.

4. W. Muthmann und R. Böhm: Ein neues Trennungsvorverfahren der Gadolinit-Erden und Darstellung reiner Yttria.

(Eingegangen am 3. Januar; vorgetragen in der Sitzung vom 9. October von W. Muthmann.)

Die neutralen Chromate der seltenen Erden sind ausnahmslos schwerer löslich, als die entsprechenden Sulfate; versetzt man irgend eine neutrale Salzlösung der Cerit- oder Gadolinit-Erden mit Kaliumchromatlösung, so erhält man selbst bei grosser Verdünnung Niederschläge, die nach genügendem Auswaschen völlig frei von Alkali sind und, wenn krystallinisch, der allgemeinen Formel $R_2(CrO_4)_3 + nH_2O$ entsprechen. Der Wassergehalt wechselt, wie nicht anders zu erwarten, mit der Temperatur und der Natur der Metalle; meist krystallisiren die Chromate mit 8 Molekülen Wasser; indessen existiren, wie bei den Sulfaten, sicher auch andere Hydrate, welche noch nicht näher untersucht sind.

Diese neutralen Erdchromate bieten nun, wie wir gefunden haben, ein vorzügliches Mittel zur Trennung der Erdgemische; wir haben durch fractionirte Fällung mit Kaliumchromat Trennungen in relativ kurzer Zeit ausführen können, die nach den früher üblichen Methoden nur mit grossem Aufwand an Mühe und Material zu erzielen waren. Dabei stellte sich, wie wir unten näher darlegen werden, die merkwürdige Thatsache heraus, dass man beim Fractioniren weitaus am schnellsten zum Ziele kommt, wenn die leicht löslichen Dichromate mit gelbem Kaliumchromat behandelt werden. Unsere Versuche erstrecken sich sowohl auf die Cerit-, als auch auf die Ytterit-Erden; da die Arbeit über die letztere Gruppe zu einem vorläufigen Abschlusse gekommen ist, so sollen die bei derselben gemachten Erfahrungen zunächst mitgetheilt werden. Wenn man Erdgemische, welche wie das käufliche sogenannte Yttriamaterial aus sechs oder mehr Componenten bestehen, durch Fällung fractioniren will, so hat man bei den Manipulationen eine Anzahl von Vorsichtsmaassregeln

anzuwenden, die, so nebensächlich sie erscheinen, doch das Gelingen der Trennung in hohem Maasse beeinflussen. In unserem Falle — wir wollen hier zunächst unsere bestgelungene Fractionirung der Dichromate mit Kaliumchromat beschreiben — ergaben zahlreiche Vorversuche folgende Bedingungen für eine möglichst schnelle Trennung:

1. Sowohl die Erdsalzlösung als auch die Kaliumchromatlösung müssen stark verdünnt sein.
2. Die Flüssigkeit muss während der ganzen Fällung im heftigsten Sieden erhalten werden.
3. Der entstehende Niederschlag muss auf's Feinste vertheilt und mit der Flüssigkeit in möglichst innige Berührung gebracht werden.

Um diese Bedingungen zu erfüllen, haben wir bei unseren Versuchen folgende Anordnung verwendet:

Die zu fällenden Flüssigkeiten wurden in grossen, tubulirten Retorten zunächst fast bis zum Sieden erhitzt und dann ein starker Dampfstrom eingeleitet; um Verspritzen zu vermeiden, lässt man den Retortenhals schräg aufwärts ragen. Ausser dem Dampfzuleitungsrohr wurde durch den Tubus noch ein zweites, mit Quetschhahn verschliessbares Rohr geführt, welches durch eine Hebevorrichtung langsames Eintropfen der Kaliumchromatlösung aus einer calibrirten Glasflasche ermöglichte. Dieses Rohr war so angebracht, dass die durch jeden Tropfen erzeugte minimale Fällung sofort in der ganzen, in heftigster Bewegung befindlichen Flüssigkeit vertheilt wurde. Um unter gleichmässigen Bedingungen zu arbeiten, wurde nach jeder Fraction die Flüssigkeit durch Eindampfen wieder auf das ursprüngliche Volum gebracht. Unsere ersten Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass wir in die siedende, mit einem Rührwerk in Bewegung gehaltene Flüssigkeit die Chromatlösung eintropfen liessen; auch wurde probirt, bei jedem Versuch die ganze, für die einzelne Fraction berechnete Chromatlösung auf einmal einzugiessen und den Niederschlag durch Kochen und Rühren fein zu vertheilen; es stellte sich aber heraus, dass in beiden Fällen die Trennung nie so glatt erfolgt, wie bei der zuerst beschriebenen Methode. Was man an Zeit gewinnt, geht nachher durch das nothwendige öftere Wiederholen der Fällungen wieder verloren. Besonders das Tropfen ist unbedingt nöthig, denn sonst fallen die Erdchromate meistens amorph aus und werden selbst nach mehrstündigem Kochen nicht krystallinisch.

Wir haben nun die beschriebene Methode auf die verschiedensten Erdgemische angewendet und möchten in dieser Abhandlung einige Vorversuche beschreiben, die uns ein Mittel lieferten, in relativ kurzer Zeit reinste Ytria darzustellen. Als Ausgangsmaterial diente uns ein Erdgemisch, das unter der Bezeichnung »Yttrium oxydat. pur.« in den Handel gebracht wird und in Wirklichkeit nur zum

Theil aus Ytria besteht, daneben aber die Oxyde so ziemlich aller übrigen seltenen Erden enthält.

Wir fanden mit Hilfe des Absorptionsspectrums 12—15 pCt. Erbinerde; ebenso liessen sich Neodym- und Praseodym-Oxyd in kleinen Mengen nachweisen; beim Verarbeiten grösserer Mengen erhielten wir später Fractionen, welche die Samariumlinien zeigten. Spuren von Cer ergab die Wasserstoffsuperoxydreaction, das Kathodoluminescenz-Spectrum enthielt die für das Gadolinium charakteristische Linie in Orange, kurz Alles, was sich von seltenen Erden mit Hilfe einfacher Reactionen erkennen lässt, war in grösserer oder kleinerer Menge in unserem Gemisch nachweisbar.

Um nun zu constatiren, wie sich dies Oxyd bei der oben beschriebenen Fractionierungsmethode verhält, wurden 40 g mit ca. 90 g Chromtrioxyd verrieben und in 1 L Wasser eingetragen, worauf unter heftiger Reaction Lösung zum Dichromat erfolgte. Die Flüssigkeit wurde sodann mit Kaliumchromatlösung bis zur beginnenden Trübung versetzt und in einer 2 L fassenden Retorte so verarbeitet, dass die ganze Menge in sechs Fractionen zerlegt wurde. Diese wurden nun einzeln eingehender untersucht.

Fraction I, erhalten mit 250 ccm 10-procentiger Kaliumchromatlösung in 2 Stunden, lieferte nur 1.1 g Oxyde, da die Erdlösung offenbar noch Polychromate enthielt. Die Chromate waren ganz dunkelbraun, die Oxyde viel dunkler gefärbt als das Ausgangsmaterial. Das Absorptionsspectrum ergab bedeutende Anreicherung an Erbinerde; während eine 10-procentige Lösung des Ausgangsmaterials die rothen Erbiumbanden nicht zeigte, traten dieselben in der ersten Fraction deutlich hervor. Schätzungsweise enthielten die Oxyde ca. 25 pCt. Erbinerde. Auch das Didymspectrum war unbedeutend verstärkt.

Fraction IIa, ebenso erhalten wie die erste, bestand aus 34 g hellgelber, feiner Krystallnadelchen mit gerader Auslöschung. Die Oxalate waren schön intensiv rosa gefärbt und lieferten 13.6 g Oxyd. Auch hier war eine Anreicherung an Erbinerde zu constatiren. Die Oxyde enthielten etwa 20 pCt. davon. Sie besaßen ebenfalls eine viel intensivere, mehr in's Orange spielende Färbung als die Ausgangsoxyde, was auf bedeutende Anreicherung an Gadolinium hindeutet.

Beim Eindampfen der Lösung auf das ursprüngliche Volum von einem Liter wurde

Fraction IIb erhalten, 10.5 g Chromate, welche 6.04 g Oxyd gaben. Die Krystallisation bestand, wie eine mikroskopische Untersuchung zeigte, aus einem Gemenge dreier verschiedener Körper; es wurden beobachtet 1. feine gelbe Nadelchen wie bei Fraction IIa, 2. orangerothe, dicke, flächenreiche Prismen, fast wie Kaliumdichromat aussehend, stark doppelbrechend, und 3. glasglänzende Krystallkrusten

von eigenartig olivengrüner Färbung, scheinbar aus regulären Octaedern von schwacher (vielleicht anormal) Doppelbrechung bestehend, welche die Hauptmenge, etwa zwei Drittel der Fraction, bildeten. Da die Chromate von Fraction IIa etwa 40 pCt., die von Fraction IIb etwa 58 pCt. Oxyde ergaben, so müssen wir annehmen, dass die letzteren weniger Krystallwasser enthielten, als die ersteren, was recht auffallend ist, da die Temperatur bei der Bildung beider Salze doch dieselbe war. Noch auffallender war uns der Umstand, dass die Oxyde beider Fractionen sich in Farbe und Erbingehalt kaum unterschieden. Nur eine Abnahme des Didymspectrums war bei Fraction IIb zu constatiren.

Fraction III wurde mit 300 ccm 5-procentiger Kaliumchromatlösung erhalten: 17.6 g Niederschlag, bestehend aus einem Gemenge der gelben Nadelchen und der orangefarbenen Prismen. Daraus 7.04 g Oxyd, in der Farbe fast genau wie das Ausgangsmaterial. Erbingehalt ca. 10 pCt., Didymlinien kaum noch sichtbar. Beim Eindampfen des Filtrats wurden nur geringe Mengen Chromat erhalten, die im Ganzen 0.4 g Oxyd gaben, dieselben wurden mit III vereinigt.

Ein ähnliches Gemenge zweier verschiedener Krystallisationen ergab

Fraction IV, genau so ausgeführt wie III. Hier wurden die beiden Arten von Krystallen nach Möglichkeit mechanisch voneinander getrennt und gesondert untersucht; es wurden erhalten:

orangefarbene Prismen . . .	7.85 g, daraus 2.55 g, Oxyd = 32.5 pCt.
hellgelbe Nadelchen . . .	7.00 » » 2.8 » » = 40 »

Der Gehalt der Chromate an Oxyd war also hier gegen die vorigen Fractionen wesentlich zurückgegangen, was auf eine Anreicherung einer Erde mit kleinem Aequivalent, also Yttria, hindeutet. In der That liess sich in beiden Fractionen eine Verminderung von Erbin constatiren; sie enthielten nur noch etwa 2.5 pCt. davon. Die Oxalate erschienen nur noch ganz schwach, die Lösungen garnicht mehr gefärbt. Auch der Gehalt an Gadolinium war nach der Farbe der Oxyde zu urtheilen, noch weiter zurückgegangen. Einen wesentlichen Unterschied konnten wir mit dem Spectroskop zwischen den beiden Oxyden nicht auffinden.

Beim Eindampfen der Lösung erhielten wir das dunkelorange gefärbte Chromat einer noch leichteren Erde; 7.5 g ergaben 2.065 g Oxyd = 27.4 pCt. Das Oxyd war fast rein weiss, das Erbinspectrum in der Lösung nur angedeutet.

Fraction V, genau wie die beiden vorigen ausgeführt, lieferte sowohl direct als auch durch Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit Chromate fast reiner Yttria. Dieselben bestanden aus prächtig orangefarbenen Prismen; direct wurden erhalten 4.2, beim Eindampfen 1.5 g

Oxyd. Farbe der Oxyde rein weiss, keine Spur von Absorptionsspectrum selbst in sehr concentrirter Lösung. Fast genau so verhielt sich das Oxyd von

Fraction VI, den Rest der in Lösung befindlichen Erden darstellend, 5.7 g Chromate, daraus 1.5 g Oxyd = 27.4 pCt. Der Niederschlag wurde mit einem grossen Ueberschuss Kaliumchromat, 250 com einer 10-procentigen Lösung, hergestellt, um alle Erden auszufällen. Auch hier war der Niederschlag einheitlich und bestand aus tiefroth gefärbten, kurzen Prismen, welche sich häufig zu symmetrisch-sternförmigen, aus vier Einzelkrystallen bestehenden Gebilden aneinanderlagerten.

Die restirende Lösung, aus der Kaliumchromat nichts mehr fällte, wurde mit Natronlauge behandelt; der schleimige Niederschlag bestand aus Magnesia, Kalk, Kieselsäure und Spuren von Yttria.

Atomgewichtsbestimmungen.

Zur Identificirung der Fractionen V und VI, welche allen ihren Eigenschaften nach aus reiner Yttria bestehen mussten, wurden Aequivalentgewichtsbestimmungen ausgeführt, deren Resultat wir kurz mittheilen wollen. Die endgültige Reinigung wurde in der Weise durchgeführt, dass die Oxyde etwa 1 Stunde lang über dem Gebläse geglüht, dann in reiner, umdestillirter Salpetersäure gelöst und mit Oxalsäure gefällt wurden; diese Operation wurde viermal in Platinfässen wiederholt. Schliesslich wurde die salpetersaure Lösung im Platintiegel mit einer reinen, zweimal aus einer Platinretorte umdestillirten Schwefelsäure eingedampft und die überschüssige Schwefelsäure unter den üblichen Vorsichtsmaassregeln durch gelindes Glühen im Sandbade entfernt. Die Umwandlung der Sulfate in Oxyde geht bei der Yttria nur sehr langsam vor sich; wir mussten 15—20 Stunden lang im heftigsten Gebläsefeuer erhitzen, um Gewichtsconstanz zu erzielen. Bei der Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum wurde für das Sulfat ein specifisches Gewicht von 2.6, für das Oxyd ein solches von 5 in Anrechnung gebracht. Die Resultate waren folgende.

Fraction V:

Sulfat	1.75582 g	red.	1.75636 g
Oxyd	0.85570 »	»	0.85578 »
			SO ₃ = 0.90058 g

Daraus Atomgewicht = 90.12 (für O = 16).

Fraction VI:

Sulfat	2.46505 g	red.	2.46585 g
Oxyd	1.19511 »	»	1.19523 »
			SO ₃ = 1.27062 g

Daraus Atomgewicht = 88.97 (O = 16).

Cleve¹⁾ fand für seine durch fractionirte Fällung der Oxalate auf's Sorgfältigste gereinigte Yttria das Atomgewicht 89.02, was mit der von uns für die sechste Fraction gefundenen Zahl so gut übereinstimmt, dass wir nicht anstehen, unser Präparat für völlig reine Yttria zu halten, während Fraction V noch kleine Mengen anderer Erden mit höherem Atomgewicht enthielt.

Die specifischen Gewichte.

Ein ganz vorzügliches Mittel, um den Fortgang einer Fractionirung bei den seltenen Erden zu verfolgen, bieten die Dichten der Oxyde dar, und namentlich in der Yttria-Gruppe, wo es sich um Erden von sehr verschiedenem Aequivalentgewicht, also auch von sehr verschiedenem specifischem Gewichte handelt, können diese wichtigen Constanten oftmals die viel schwierigeren und zeitraubenderen Aequivalentgewichtsbestimmungen geradezu entbehrlich machen. Wenn man bedenkt, dass die Dichte der Yttria etwa 5, die des Erbins etwa 8.8 und die des Ytterbins ungefähr 9.2 beträgt, und dass bei sorgfältigem Arbeiten die pyknometrische Methode völlige Sicherheit der Bestimmung in der zweiten Decimale verbürgt, so sieht man ohne Weiteres ein, dass bei einem Gemisch von zwei solchen Erden eine Dichtebestimmung einer quantitativen Methode gleichkommt, in jedem Falle aber werthvolle Aufschlüsse über die Natur der zu untersuchenden Körper geben muss. Wir haben deshalb nie versäumt, diese wichtige Constante bei unseren Arbeiten zu bestimmen und geben in der nachfolgenden Tabelle die Zahlen für die oben beschriebenen Fractionen; in der letzten Columne sind noch die Volume der bei jeder Fraction erhaltenen Oxyde beigefügt, deren Summe natürlich gleich dem Volum des Ausgangsmateriales sein muss, mithin eine Controlle bietet.

Fraction	Gewicht	Dichte	Volum
I.	1.1 g }	6.06	3.41 ccm
II.	19.6 » }		
III.	7.4 »	5.62	1.31 »
IV.	7.8 »	5.48	1.34 »
V.	5.7 »	4.87 }	1.28 »
VI.	1.5 »	4.83 }	
	<hr/> 42.6 g		<hr/> 7.34 ccm
Ausgangsmaterial	41.29 »	5.62	7.35 »

Die Uebereinstimmung ist befriedigend, umso mehr als die Gewichte der Einzelfractionen nur approximativ festgestellt wurden.

Wie man sieht, nimmt die Dichte von Fraction zu Fraction rapide ab, es werden demnach die Erden von grösstem Aequivalent-

¹⁾ Compt. rend. 95, 1225.

gewicht zuerst ausgefüllt. Fraction III zeigte dasselbe specifische Gewicht, wie das Ausgangsmaterial. Auffallend sind die niedrigen Zahlen, welche wir für die reine Yttria fanden, nämlich 4.83, während Cleve und Höglund¹⁾ 5.028, Nilson und Pettersson²⁾ 5.046 angeben. Dagegen stimmt ein von Ekeberg³⁾ gefundener Werth, 4.842, gut mit unserer Zahl überein. Die Bestimmung soll später mit mehr Material wiederholt werden.

Aus unseren Dichtebestimmungen ergibt sich aber noch eine weitere, sehr wichtige Thatsache, nämlich die Gegenwart einer ziemlich bedeutenden Menge von einer Erde in dem Ausgangsgemisch, deren spec. Gewicht wahrscheinlich zwischen dem der Yttria und des Erbins liegt. Nimmt man nämlich an, es seien der Hauptsache nach nur diese beiden Oxyde vorhanden, so würde sich der Procentgehalt für Y_2O_3 auf 68.2, für Er_2O_3 auf 31.8 berechnen, und zwar nach den einfachen Gleichungen:

$$\begin{aligned} x + y &= 100, \\ \frac{x}{4.831} + \frac{y}{8.640} &= \frac{100}{5.620}, \end{aligned}$$

wo x und y die gesuchten Procentzahlen, die Nenner der zweiten Gleichung die betreffenden spec. Gewichte bedeuten. Von einem so hohen Gehalt an Erbin kann nun aber nicht die Rede sein, denn das Spectroskop ergibt im höchsten Falle 15 pCt., und es folgt daraus mit Nothwendigkeit die Gegenwart einer weiteren farblosen Erde. Nun haben wir, wie man sich erinnern wird, drei Arten von Krystallen beobachtet, nämlich rothe Prismen, olivfarbige Octaëder und feine gelbe Nadeln. Die ersteren sind bestimmt an Yttrium reiche Salze, denn reine Yttrialösungen liefern nur solche Prismen. Die Octaëder halten wir für reich an Erbium, denn sie traten hauptsächlich in den ersten Fractionen auf, die ein intensives Erbinspectrum zeigten, und es dürfte daher jenes dritte Oxyd in den gelben Nadeln angehäuft sein. Eine mit grösseren Mengen — etwa 2 kg — ausgeführte Untersuchung, die der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Postius begonnen hat, wird darüber Aufschluss geben. Erwähnen möchten wir noch, dass Lanthan gänzlich ausgeschlossen ist, da dasselbe mit Kaliumchromat einen ganz charakteristischen, scheinbar amorphen Niederschlag giebt, der in Wirklichkeit aus feinen Krystallglobuliten besteht. Auch die übrigen Ceriterden, sowie Thorium, Samarium und Gadolinium kommen nicht in Betracht, sodass also nur noch Terbin und Ytterbin bleibt. Sicherlich ist übrigens die Menge der Yttria in den Gadolinitoxydgemischen viel kleiner, als man bis jetzt angenommen hat.

¹⁾ Bih. Svensk. Vet. Afhandl. 1872, Bd. 1, Heft 8.

²⁾ Compt. rend. 91, 232. ³⁾ Philos. Mag. 14, 346.

Zum Schlusse möchten wir darauf hinweisen, wie ausserordentlich schnell die von uns gefundene Methode beim Fractioniren der Erdgemische zum Ziele führt. So gelang es uns, innerhalb kaum einer Woche etwa 15 pCt. der Yttria aus dem oben beschriebenen Material in völlig reinem Zustand zu gewinnen. Es ist dies als ein sehr günstiges Resultat zu betrachten, denn die früher gebräuchlichen Methoden führen nur sehr langsam zum Ziel, und ist deshalb ja auch Cleve der einzige, dem es bis jetzt überhaupt gelungen ist, reine Yttria zu erhalten; Bahr und Bunsen kamen nur zu einer Erde vom Atomgewicht 92.63. Auch die übrigen seltenen Erden, speciell diejenigen der Ceritgruppe lassen sich relativ leicht nach unserer Methode trennen; wir werden in kurzer Zeit über unsere Resultate bei dieser Gruppe berichten. Schon jetzt möchten wir bemerken, dass es uns gelungen ist, das Samarium aus den Monazitoxyden mit Leichtigkeit zu entfernen, sowie die Zerlegbarkeit des Praseodyms in dem Sinne, wie dies von Schottländer und Bettendorf schon vermuthet wurde, mit Sicherheit nachzuweisen.

Natürlich bedurfte es langwieriger und mühsamer Vorarbeiten, um die günstigsten Bedingungen für eine Trennung ausfindig zu machen. Der Gedanke, die seltenen Erden als Chromate fractionirt zu fällen, ist ja eigentlich nicht neu, denn schon Krüss und Loose¹⁾ haben die Einwirkung von Kaliumchromat auf Nitratlösungen studirt. Doch kamen sie dabei zu keinem Endresultat, und eine Wiederholung der Versuche der Genannten ergab, dass dies auch nicht möglich ist, weil nicht reine Chromate, sondern Gemische von diesen mit basischen Nitraten in amorpher Form sich bilden und deshalb das Verfahren von Krüss und Loose nicht mehr leisten kann, als etwa fractionirte Fällung mit Ammoniak.

München. Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

¹⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 3, 92.

5. Otto Bleier und Leopold Kohn: Ueber die Dampfdichte des Schwefels.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. Januar.)

Bekanntlich lassen alle bisherigen Dampfdichtebestimmungen des Schwefels keinen sicheren Schluss auf seine Molekulargrösse zu; die ausserordentlich sorgfältigen Untersuchungen, die Biltz¹⁾ sowohl nach dem Dumas'schen als nach dem V. Meyer'schen Verfahren angestellt hat, führen nur zu dem Ergebniss, dass die Schwefel-Molekeln aus mehr als sechs Atomen bestehen und dass die Dampfdichte bei Steigerung des Druckes und Erniedrigung der Temperatur über 6 hinaus wächst. In Folge des Mangels einer geeigneten Methode war Biltz jedoch nicht in der Lage, die Dampfdichte des Schwefels unterhalb seines Siedepunktes (448°) zu untersuchen. Dies versuchte C. Schall²⁾ mit Hilfe der von ihm selbst ausgearbeiteten Methode der Dampfdichtebestimmung bei erniedrigtem Drucke; doch sind seine Resultate so ungenau — sie weisen Fehler von 15—20 pCt. auf —, dass sie kaum hinreichen, die Ergebnisse von Biltz zu bestätigen, geschweige als experimentelles Material für weitergehende Schlüsse zu dienen.

Durch eine neue Methode der Dampfdichtebestimmung unter stark vermindertem Drucke, die wir im Vorjahre ausgearbeitet und in den Wiener Monatsheften³⁾ veröffentlicht haben, waren wir nun in der Lage, Dampfdichtebestimmungen des Schwefels weit unter seinem normalen Siedepunkte auszuführen und zwar mit recht grosser Genauigkeit. Es lag nun der Gedanke nahe, ob nicht durch Herabsetzung der Verdampfungstemperatur ein Punkt erreicht werden könne, bei dem überhaupt noch keine merkliche Dissociation der Schwefelmoleküle statthat.

Dies ist nun — in aller Strenge — zwar nicht der Fall. Trotzdem waren wir im Stande, in unzweifelhafter Weise zu zeigen, dass das undissociirte Schwefel-Molekül in Dampfform aus acht Atomen besteht: wir haben nämlich bei fünf verschiedenen Temperaturen gefunden, dass die auf Sauerstoff bezogene Dichte des Schwefeldampfes sich mit zunehmendem Drucke dem Werthe 8 asymptotisch nähert.

Die grössten Werthe, welche wir bei den betreffenden Temperaturen gefunden haben, sind in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt. In derselben bedeutet p den Druck — in mm Quecksilber — welcher der betreffenden Dampfdichte entspricht und welcher nur um ein Geringes kleiner ist, als die Tension des Schwefeldampfes bei der

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 920 ff.; auch diese Berichte 21, 2013. ,

²⁾ Diese Berichte 28, 1704.

³⁾ Monatsh. f. Chem. 20, 505, 800 ff., C. 99, II, 737.

betreffenden Temperatur. D ist die auf Sauerstoff bezogene Dampfdichte:

Versuchstemperatur (Heizdampf)	p	D ($O_2 = 1$)	Molekulgew. ($O_2 = 32$)	
Diphenylamin . . .	310°	42.6	7.44	237.9
Amylbenzoat . . .	262°	15.0	7.50	240.1
Chinolin	236°	9.4	7.66	245.2
Aethylbenzoat . . .	212°	4.2	7.80	249.6
Dimethylanilin . . .	193°	2.1	7.85	251.1

Schon aus dieser Tabelle erkennt man, wie langsam die Dampfdichte bei Herabsetzung der Temperatur ansteigt, da eben die Asymptote in der Nähe ist. Viel deutlicher kommt dies noch zum Ausdruck, wenn man die für ein und dieselbe Temperatur bei verschiedenen Drucken gefundenen Zahlen betrachtet, deren Reichhaltigkeit aber eine Wiedergabe an dieser Stelle nicht gestattet.

Das ausgedehnte Zahlenmaterial, welches uns zu unseren Schlüssen geführt hat, und die graphische Darstellung unserer Beobachtungen soll mit der genauen Beschreibung der angewandten Versuchsanordnung demnächst in den Wiener Monatsheften gegeben werden.

Wien. II. chem. Universitäts-Laboratorium.

6. Roland Scholl und F. Kacer: Die Beziehungen der Knallsäure zur Isooyansäure und die Bildung von Phenylurethan aus Phenol und Knallquecksilber.

(Eingegangen am 21. December.)

Durch die Feststellung der Zusammensetzung des Knallsilbers durch Liebig und Gay-Lussac¹⁾ und den von Liebig²⁾ durchgeführten Vergleich desselben mit dem 1822 von Wöhler entdeckten Silbercyanate, ist der bis zum Jahre 1824 gültige Lehrsatz, dass Gleichheit der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung zweier Körper auch die Gleichheit ihrer Eigenschaften bedinge, umgestossen und die so folgenreiche Erkenntniss von den Isomerieerscheinungen eingeleitet worden. Es ist ein merkwürdiges Zusammentreffen, dass gerade bei diesem ersten Isomeriefalle der ursprünglich nur in der gleichen empirischen Zusammensetzung beruhende Zusammenhang sich bald darauf auch in den genetischen Beziehungen wieder

¹⁾ Ann. chim. phys. [2] 25, 285.

²⁾ Ebenda [2] 31, 207; vergl. auch Ann. d. Chem. 50, 430.

gefunden hat. Die 1848 von Gladstone aufgefundene Thatsache¹⁾, dass eine wässrige Lösung von Kupferammoniumfulminat mit Schwefelwasserstoff Harnstoff und Rhodanwasserstoff liefert, konnte im Hinblick auf Wöhler's Synthese des Harnstoffs aus cyansaurem Ammonium nur in diesem Sinne gedeutet werden.

1856 hat dann Schischkow bei der Einwirkung siedender Lösungen von Alkalihaloiden auf Knallquecksilber, neben Fulminursäure, Isocyanursäure²⁾, bei der Einwirkung siedender Kalilauge Kaliumcyanat³⁾ bezw. deren hydrolytische Spaltproducte, Kohlendioxyd und Ammoniak, aufgefunden. Steiner hat aus Knallquecksilber und Ammoniak Harnstoff und Guanidin, aus Knallquecksilber und Anilin Monophenylharnstoff und Diphenylguanidin erhalten⁴⁾.

Der directe experimentelle Beweis für die Annahme der Zwischenbildung von Isocyanursäure bei diesen Reactionen ist aber erst 1890 durch die Darstellung der Isocyanursäure an Reactionsfähigkeit ebenbürtigen Acetylisocyanursäure aus Knallquecksilber und Acetylchlorid erbracht worden⁵⁾. Diesem Beweise hat Nef⁶⁾ vor wenigen Jahren durch die Darstellung der Aethyläther der Isocyanursäure und Isocyanursäure aus Knallsilber und Aethyljodid einen neuen hinzugefügt, ohne freilich die Mittheilung von Belegen für nöthig zu halten.

Auf eine Erklärung für die Bildung von Isocyanursäure bei Fulminatreactionen habe ich schon vor 9 Jahren gelegentlich des Hinweises auf die Möglichkeit und die Vortheile der Carbyloximformel für Knallsäure aufmerksam gemacht⁷⁾. Sie bestand in der Annahme einer Beckmann'schen Umlagerung:



Diese Umlagerung der Oxime in die zugehörigen Säureamide beruht bekanntlich auf einem Austausch des Oximhydroxyls oder seines Vertreters gegen den räumlich benachbarten der beiden Substituenten des mit der Oximidogruppe verbundenen Kohlenstoffatoms. Trägt dieses Kohlenstoffatom, wie beim Carbyloxim, C:N.OH, überhaupt keinen weiteren Substituenten, dann stellt sich die Umlagerung als ein einfacher Platzwechsel des Hydroxyls vom Stickstoff zum Kohlenstoff dar und wird sich dementsprechend mit ganz besonderer Leichtigkeit vollziehen.

In einigen Fällen ist der vordem unvermittelte Uebergang aus der Fulminat- in die Cyanat-Reihe durch die Aufindung von mehr oder weniger unbeständigen Zwischengliedern unterbrochen worden. Bei der Einwirkung von Säuren auf Fulminate entstehen wohl all-

¹⁾ Ann. d. Chem. 66, 1. ²⁾ Ebenda 101, 213 und Suppl. 1, 112.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 66, 367.

⁴⁾ Diese Berichte 7, 1244; 8, 518.

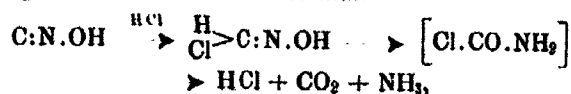
⁵⁾ R. Scholl, ebenda 28, 3509.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 280, 388.

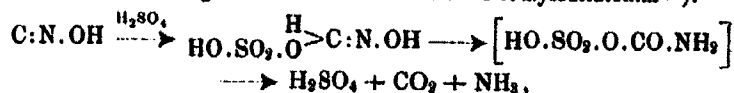
⁷⁾ Diese Berichte 28, 3508; 24, 581.

gemein zunächst Additionsproducte der Säuren mit Carbyloxim, an welchen sich dann erst gleichzeitig mit der normalen Spaltung in Hydroxylamin und Ameisensäure die Umlagerung in Säureamide vollzieht.

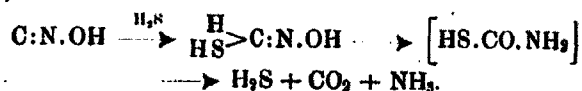
Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Knallquecksilber ist dieses Zwischenglied das Monochlorformaldoxim:



bei der Einwirkung von Schwefelsäure das »Formylsulfatoxim«¹⁾:



bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff die Thioformhydroxamsäure²⁾:



Die im letzten Beispiel neben den angeführten Zersetzungsproducten aufgefundenen Rhodanwasserstoffsäure³⁾ muss ihre Bildung einer Nitrilspaltung der Hydroxamsäure verdanken:



Die Beziehungen der Knallsäure zur Isocyanssäure erscheinen nunmehr, sowohl was die Thatsachen, als auch deren Erklärung betrifft, auf fester Grundlage beruhend. Die im Folgenden mitgetheilte Reaction der Bildung von Phenylurethan aus Phenol und Knallquecksilber ist ein neuer experimenteller Beleg auf diesem Gebiete und zugleich das erste Beispiel einer Verknüpfung der Fulminat- mit der Urethan-Gruppe.

Die Einwirkung von Phenol auf Knallquecksilber.

In 200 g Phenol, die im Oelbade auf 150—160° erhitzt waren, wurden unter weiterer Einhaltung dieser Temperatur 65 g alkoholfuchtes Knallquecksilber in Antheilen von etwa 2 g langsam eingetragen. Dieser Vorgang ist von heftigem Zischen, aber keiner Explosion, begleitet; gleich darauf stellt sich lebhaft Gasentwicklung ein. Nach Beendigung der Reaction wurde der Kolbeninhalt unter 100° abgekühlt, mit verdünnter Salzsäure versetzt und das Phenol im Dampfstrom abgetrieben.

¹⁾ Nef, Ann. d. Chem. 280, 316.

²⁾ Steiner, diese Berichte 8, 1178. Kekulé, Ann. d. Chem. 101, 213.

Beim Erkalten findet sich am Boden des Kolbens ein zühes, nach einiger Zeit spröde werdendes, braunes Harz, von Quecksilbertröpfchen durchsetzt, darüber eine wässrige Lösung, die bald flimmernde Kryställchen absetzt. Diese wird sammt den Krystallen abgegossen, mit etwas Thierkohle gekocht und heiss filtrirt. Beim Abkühlen scheiden sich feine, weisse Blättchen aus (im besten Falle 2 g), die nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmp. 141° zeigen.

$C_7H_7NO_2$. Ber. C 61.31, H 5.11, N 10.22.

Gef. „ 61.62, „ 5.20, „ 10.34.

Durch die weitere Untersuchung wurde der Körper als das bereits bekannte Phenylurethan, $CO < \begin{matrix} NH_2 \\ O C_6H_5 \end{matrix}$, vom Schmp. 141° erkannt. Er wurde mit der 12-fachen Menge Schwefelsäure (1 : 1) am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt; nach 3 Stunden war er völlig verschwunden und an seiner Stelle wurden in dem erkalteten Rückstande Phenol und Ammoniak gefunden. Durch zweistündiges Erhitzen mit 10 Theilen concentrirtem Ammoniak im Rohr auf 140° wurde er in Harnstoff und Phenol verwandelt. Letzteres wurde dem braunen Rohrinhalt durch Aether entzogen und am Geruche und den Reactionen mit Eisenchlorid und Bromwasser als solches erkannt; die wässrige Lösung wurde nach dem Entfärben mit Thierkohle-ingedampft und der Harnstoff durch Fällen seines schwerlöslichen Oxalates und Nitrates nachgewiesen.

Karlsruhe. Chemisches Laboratorium der Techn. Hochschule.

7. William A. Noyes: Ueber die Camphersäure; Synthese des 2.3.3-Trimethylcyclopentanons, eines Campher-Derivats.

(Eingegangen am 8. Januar.)

In der letzten Mittheilung¹⁾ ist die Vorarbeit zur Synthese des 2.3.3-Trimethylcyclopentanons beschrieben worden. Diese Synthese ist jetzt vollständig durchgeführt worden.

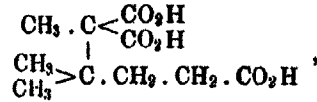
Wenn man eine Mischung von natriummethylmalonsaurem Aethyl und γ -bromisocapronsäurem Aethyl in absolutem Aethylalkohol auf dem Wasserbad erhitzt, so werden etwa 6 pCt. von einem Ester, der bei $170-180^{\circ}$ (13—15 mm) siedet, gebildet. Die Menge dieses Esters war für eine vollständige Reinigung zu klein, und die Analyse hat Zahlen gegeben, welche nur annähernd mit der erwarteten Zusammensetzung übereinstimmen.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2289.

0.1930 g Sbst.: 0.1402 g H₂O, 0.4244 g CO₂. — 0.2010 g Sbst.: 0.1473 g H₂O, 0.4425 g CO₂.

C₁₆H₂₀O₆. Ber. C 60.76, H 8.86.
Gef. » 59.97, 60.04, » 8.08, 8.12.

Der Ester wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift, und, nach Verdampfung des Alkohols, die wässrige Lösung mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether mehrmals extrahirt. Der Rückstand der ätherischen Lösung war theilweise fest. Nach Behandlung mit einer kleinen Menge von Aether wurde die reine 2.3.3-Tetramethylhexan-1.2.6-säure,



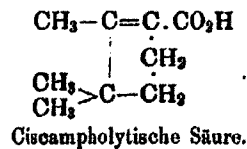
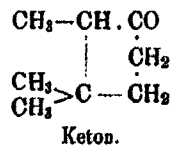
gewonnen.

Die neue Säure fängt bei etwa 175° an, sich zu zersetzen, schmilzt aber vollständig erst bei 185–190°. Bei 190–200° geht sie quantitativ in α - β -Trimethyladipinsäure über. Die kalte ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Chlorcalcium keine Fällung. Beim Erhitzen aber wird ein Niederschlag gebildet, der beim Erkalten sich wieder auflöst. Die Säure krystallisirt aus Aether in Nadeln; sie ist in Aether schwer, in Wasser jedoch ziemlich löslich.

0.1226 g Sbst.: 0.0780 g H₂O, 0.2319 g CO₂.

C₁₀H₁₆O₆. Ber. C 51.72, H 6.90.
Gef. » 51.59, » 7.07.

Die unreine Trimethyladipinsäure von einer früheren Darstellung wurde mit zwei Theilen Kalk gemengt und aus einem kleinen Destillirkolben destillirt. Das Destillat wurde von Neuem destillirt und die Fraction 160–180° in das Oxim übergeführt. Das Oxim krystallisirt aus Ligroin in Nadeln, welche bei 104° schmelzen. Ein Gemenge gleicher Theile dieses Oxims und des Oxims des aus α -hydroxyciscampholytischer Säure gewonnenen Ketons¹⁾ schmolz bei derselben Temperatur; auch nach dem Erstarren war der Schmelzpunkt noch unverändert. Die völlige Identität der zwei Körper ist daher bewiesen und das Keton und die ciscampholytische Säure (Isolauronsäure) haben folgende Structur:



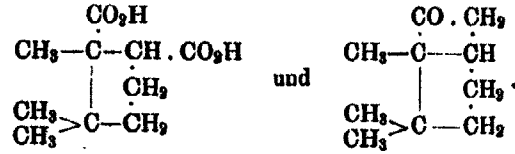
¹⁾ Diese Berichte 32, 2291.

Die Analyse des Oxims war, wegen der kleinen Menge, nicht ganz befriedigend.

0.0353 g Sbst.: 4.65 ccm N (19°, 650 mm).

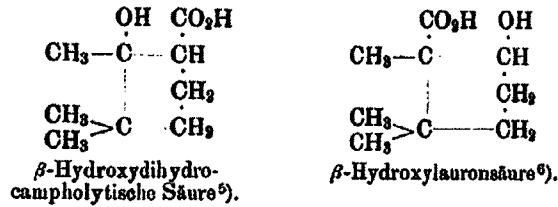
$C_9H_{16}NO$. Ber. N 9.93. Gef. N 10.96.

Durch diese Synthese des 2.3.3-Trimethylcyclopentanons und die Perkin'sche Synthese der *i*-Camphoronsäure¹⁾ ist die Richtigkeit der älteren Formel der Camphersäure von Perkin²⁾ und der Formel des Camphers von Bouveault³⁾ bewiesen. Diese sind:



Auf Grund dieser Formeln darf man jetzt von der Structur der Derivate des Camphers mit grösserer Gewissheit sprechen. Ich werde nur einige dieser Derivate discutiren.

Blanc⁴⁾ hat neuerdings von der Camphansäure gesprochen, als ob sie ein β -Lacton wäre. Es ist meiner Meinung nach wahrscheinlicher, dass sie ein normales γ -Lacton ist. Die zwei folgenden β -Hydroxysäuren sind bekannt und keine von beiden geht in ein Lacton über.



Durch Destilliren geht die Camphansäure in Campholacton⁷⁾ über, aber die γ -Lauronsäure giebt, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, dasselbe Lacton⁸⁾. γ -Lauronsäure ist nun eine $\beta\gamma$ -ungesättigte Säure (siehe unten) und die Bildung eines β -Lactons aus einer

¹⁾ Perkin und Thorpe, Journ. Chem. Soc. 71, 1169.

²⁾ Proc. Chem. Soc. 1896, 191.

³⁾ Chem.-Ztg. 21, 761.

⁴⁾ Bull. Soc. Chim. 19, 363.

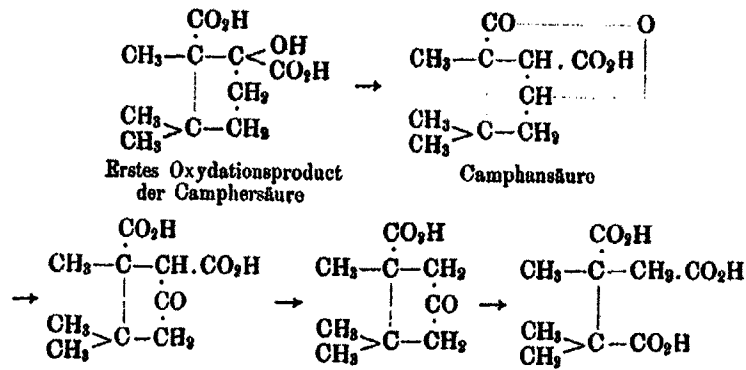
⁵⁾ Diese Berichte 28, 547; Amer. Chem. Journ. 17, 424.

⁶⁾ Diese Berichte 29, 2326; Amer. Chem. Journ. 18, 687.

⁷⁾ Ann. d. Chem. 227, 15.

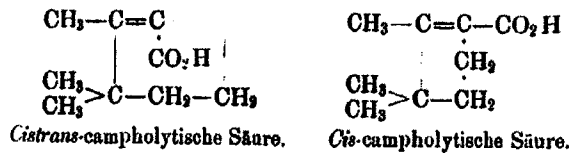
⁸⁾ Diese Berichte 28, 553; Amer. Chem. Journ. 17, 433.

solchen Säure ist sehr unwahrscheinlich. Die Camphoronsäure scheint auf folgende Weise aus der Camphersäure gebildet.

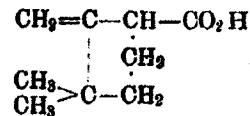


Die Bildung der Camphansäure aus dem ersten Oxydationsproducte ist durch Abspaltung, Anlagerung, und eine zweite Abspaltung von Wasser zu erklären. Eine solche Abspaltung von Wasser geht mit den Verbindungen der Campherreihe mit besonderer Leichtigkeit vor.

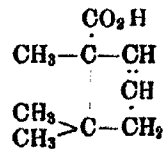
Vor einiger Zeit habe ich die Meinung ausgesprochen, dass die zwei campholytischen Säuren stereomer sind. Nach dieser Ansicht besitzen sie folgende Structur:



Ich halte diese Structur der «cistrans»-campholytischen Säure nicht für bewiesen, aber es werden durch diese Formel die bekannten Thatsachen besser erklärt, als durch folgende Formel von Blanc¹⁾:



Die Lauronolsäure und γ -Lauronolsäure²⁾ sollten die Structur



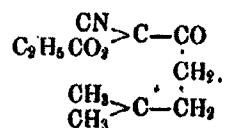
haben.

¹⁾ Privat-Mittheilung.

²⁾ Diese Berichte 28, 553; Amer. Chem. Journ. 17. 433.

Eine Säure dieser Structur würde optisch-activ sein. Vielleicht ist die γ -Lauronolsäure activ, die Lauronolsäure racemisch. Ich beabsichtige, so bald wie möglich eine Untersuchung dieser vier Säuren zu unternehmen, um, wo möglich, diese Verhältnisse aufzuklären.

Wenn man bei der Synthese des Dimethylcyanocarboxäthylcyclopentanons ¹⁾ das γ -bromisocaproensäure Methyl statt des γ -bromisocaproensäuren Aethyls benutzt, so wird dieselbe Verbindung gebildet. Diese Verbindung hat daher die Structur



Mit Hilfe dieser Verbindung hoffe ich die Camphersäure selbst zu erhalten.

Die Einzelheiten dieser Versuche werden im American Chemical Journal erscheinen.

Terre Haute, U. S. A. Rose Polytechnic Institute,
27. December 1899.

8. A. Hantzsch und O. Silberrad:

Ueber die Polymerisationsproducte aus Diazoessigester.

(Eingegangen am 29. December; mitgetheilt in der Sitzung
von Hrn. W. Marekwald.)

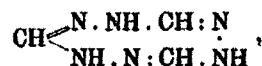
Wenn mit dieser Arbeit ein durch Curtius' grundlegende Untersuchungen erschlossenes Gebiet betreten worden ist, so bedarf dies einiger Begründung.

Unter den Producten, welche aus der sogenannten Triazoessigsäure, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3(\text{COOH})_3$, von Curtius erhalten worden sind, erregten die in nicht weniger als drei Isomeren angeführten Verbindungen von der einfachen Verhältnissformel CH_3N_2 unser Interesse, welche der Molekularformel $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ entsprechen sollen. Wir wollten ursprünglich die genauere Untersuchung dieser drei Stoffe vornehmen, in der Erwartung, hier vielleicht Stereoisomerie nachzuweisen, und damit zu neuen Gesichtspunkten für die Stereochemie des Stickstoffs zu gelangen.

Die Untersuchung, von deren wesentlichem Inhalte wir Curtius in Kenntniss gesetzt haben, wurde aber sehr bald insofern in andere Bahnen gelenkt, als gefunden wurde, dass die Molekulargrösse,

¹⁾ Diese Berichte 32, 2289.

wenigstens von zweien dieser Körper, nicht der Formel $C_3H_5N_6$, sondern der Formel $C_2H_4N_4$ entspricht, dass sie also nicht trimolekulare, sondern dimolekulare Condensationsproducte des Diazomethans sind. Der Verdacht, dass die Curtius'sche Formel $C_3H_5N_6$ nicht richtig sein könnte, wurde zuerst durch Analyse von Salzen erweckt, wonach das eine Isomere, trotzdem es nur eine sehr schwache Base ist, doch nach dieser Auffassung saure Salze von der Zusammensetzung 1 Mol. $C_3H_5N_6 + 1\frac{1}{2}$ Mol. Säure bilden würde, welche Formel natürlich bei Annahme des kleineren Molekulargewichts $C_2H_4N_4$ normal (1 Mol. Base und 1 Mol. Säure) werden würde. Diese Vermuthung ist durch die Existenz einer Acetylverbindung $C_2H_2(COCH_3)N_4$, vor Allem aber durch exacte Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindung $(CH_2N_2)_n$ über jeden Zweifel sicher gestellt worden. Das erste Isomere, das sogenannte Trimethin-triazimid, besitzt also keinen Neunring gemäss der Curtius'schen Formel



da sein Molekül nur aus zwei Kohlenstoff- und vier Stickstoff-Atomen besteht. Die zweite Verbindung, $(CH_2N_2)_n$, besitzt ebenfalls die Formel $C_2H_4N_4$. Die Salze entsprechen der Formel $C_2H_4N_4 \cdot HX$.

Da nun diese Verbindungen aus der Curtius'schen sogenannten Triazoessigsäure, $C_2H_3N_3(COOH)_2$, durch Abspaltung von Kohlendioxyd entstehen, so wurde es höchst wahrscheinlich, dass auch diese Säure nicht trimolekulare, sondern dimolekulare Diazoessigsäure, $C_2H_2N_4(COOH)_2$, sei.

Auch dies ist durch Molekulargewichtsbestimmung, zwar nicht an der äusserst schwer löslichen Säure, wohl aber an ihrem Ester mit aller Schärfe, trotz der gegentheiligen Angaben über ihre Molekulargrösse, constatirt worden. Der Ester ist Bisdiazoessigester $C_2H_2N_4(COOC_2H_5)_2$, die zugehörige Säure also Bisdiazoessigsäure, $C_2H_2N_4(COOH)_2$.

Zu der Annahme, dass dieses primäre Condensationsproduct, das aus Diazoessigester durch Kochen mit Natron entsteht, eine Tricarbonsäure sei, dürften Curtius und Lang auch dadurch verleitet worden sein, dass sie aus ihr durch Erhitzen mit Kali unter gewissen Bedingungen eine »Dicarbonsäure« von der Formel $C_3H_4N_6(COOH)_2$ erhielten, die sich am einfachsten durch Abspaltung von einem Molekül Kohlendioxyd aus der angeblichen Tricarbonsäure, $C_3H_5N_6(COOH)_3$, ableiten würde. Allein diese »Dicarbonsäure« besitzt, wie zwar nicht direct durch Molekulargewichtsbestimmungen, wohl aber indirect mit Sicherheit im experimentellen Theil nachgewiesen werden wird, eine viel complicirtere Zusammen-

setzung; sie besitzt die doppelte Molekularformel und ist eine Tetracarbonsäure, $C_6H_8N_{12}(COOH)_4$, entsteht also nach der folgenden Gleichung aus dimolekularer Diazocessigsäure,



Bei dieser Reaction wurde auch ein Isomeres der ursprünglichen Bisdiazocessigsäure, ebenfalls vom gleichen Molekulargewicht, entdeckt; Bisdiazocessigsäure wird also durch Kali theils isomerirt, theils im Sinne der obigen Gleichung in die complicirte Tetracarbonsäure verwandelt. Diesen zwei isomeren Säuren, $C_2H_2N_4(COOH)_2$, entsprechen vermuthlich die zwei schon von Curtius entdeckten Polymeren des einfachen Diazoacetamids, das sogenannte Triazoacetamid und das Pseudo-Diazoacetamid. Von denselben ist das Erstere so gut wie sicher auch dimolekular, da es aus Bisdiazocessigester durch Ammoniak entsteht, und das Letztere wird wahrscheinlich als das Amid der von uns entdeckten isomeren Säure ebenfalls dimolekular sein. Die genaue, bereits begonnene Untersuchung dieses Amides wird hierüber volle Klarheit bringen.

Sämmtliche untersuchte Condensationsproducte aus Diazocessigester sind also nicht trimolekular, sondern dimolekular. Dieselben existiren ferner in mindestens zwei isomeren Reihen; denn man kennt sicher zwei, isomere, dimolekulare Diazocessigsäuren, $(CHN_2.COOH)_2$, ferner höchst wahrscheinlich auch die zwei zugehörigen Amide und zwei dimolekulare Diazomethane, $(CH_2N_2)_2$.

Constitution der dimolekularen Condensationsproducte aus Diazocessigester.

Den besten Ausgangspunkt für die Constitutionsbestimmung bieten die Polymeren des Diazomethans von der einfachen Formel $(CH_2N_2)_7$.

Curtius beschreibt deren drei:

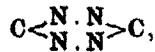
Erstens das sogenannte Trimethintriazimid vom Schmp. 78° , aus sogenannter Triazoessigsäure entstehend.

Zweitens ein Isomeres vom Schmp. 145° , aus der erwähnten Dicarbonsäure, d. i. der nunmehrigen Tetracarbonsäure, $C_6H_8N_{12}(COOH)_4$, entstehend.

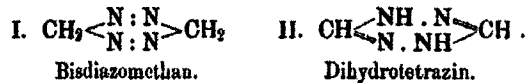
Drittens ein Isomeres, das sich von den beiden ersteren durch ausgesprochene Basicität und Flüchtigkeit mit Wasserdampf auszeichnet, und das unter anderen Bedingungen aus sogenannter Triazoessigsäure, bezw. deren Ester entsteht. Dieses letztere haben wir vorläufig nicht untersucht.

Die beiden erstgenannten Isomeren sind, wie schon Curtius fand, einander physikalisch und chemisch darin ähnlich, dass sie Doppelverbindungen mit Quecksilberchlorid und Silbernitrat bilden.

Da beide, obgleich indirect, als dimolekulare Diazomethane entstehen, so ist wegen dieser Bildungsweise und wegen ihrer Aehnlichkeit die Annahme höchst wahrscheinlich, dass sie beide Derivate ein und desselben aus zwei Kohlenstoff- und zwei Stickstoff-Atomen bestehenden symmetrisch gebauten Ringes,



sind. Die Vertheilung der disponiblen Wasserstoffatome kann danach, wenn man von ganz unwahrscheinlichen Gruppierungen absieht und die Constitution des ursprünglichen Diazomethans, $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{array}$, berücksichtigt, auf zwei verschiedene Weisen erfolgen: d. i. im Sinne der zwei folgenden Structurformeln und Bezeichnungen:

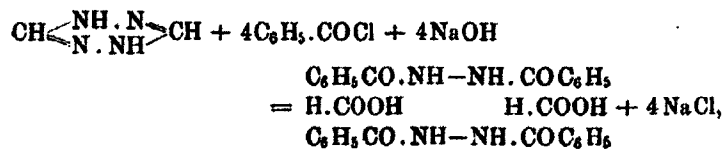


Diese beiden Formeln werden durch Spaltungen und auch durch eine synthetische Darstellung der letzteren Verbindung bestätigt. Namentlich beweist das Auftreten von Ameisensäure und das stete Fehlen von Oxalsäure bei der Spaltung, dass die zwei Kohlenstoffatome, gemäss den obigen Formeln, nicht zusammenhängen.

Es lässt sich nun zeigen, dass das sogen. Trimethintriazimid von Curtius, entsprechend der Formel II, Dihydrotetrazin und das indifferente Isomere, entsprechend der Formel I, Bisdiazomethan ist. Dihydrotetrazin ist eine schwache Base. Sie bildet gut charakterisirte, obgleich sauer reagirende Salze von den Formeln



sowie ein Acetylderivat, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{COCH}_3)\text{N}_4$; ferner mit salpetriger Säure vorhergehend eine freilich sehr unbeständige Nitroso-Verbindung, woraus die Anwesenheit einer Imidogruppe gemäss der obigen Formel II hervorgeht. Durch Benzoylchlorid wird sie in Ameisensäure und symmetrisches Dibenzoylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, gespalten:

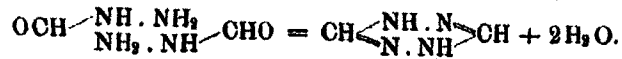


und durch Zink und Essigsäure zu Methylhydrazin reducirt:



Noch bemerkenswerther und beweiskräftiger ist, dass diese bisher nur aus Bisdiazoessigsäure erhältliche Substanz synthetisch einfach

und ziemlich glatt durch Condensation von zwei Molekülen Formylhydrazin entsteht:



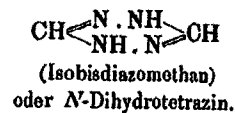
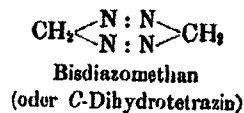
Nach Vollendung dieser Arbeit haben Ruhemann und Stapelton in einer Arbeit über Tetrazolin¹⁾ dieselbe Synthese des Dihydro-tetrazins, sowie einige Salze desselben, nämlich das Chlorhydrat, Pikrat, sowie die Verbindung $(\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4)_2\text{PtCl}_4$ beschrieben. Wir fügen deshalb hinzu, dass wir das Hydrotetrazin schon Anfangs Mai vorigen Jahres, also unabhängig von Ruhemann, gewonnen und mit der Verbindung aus Diazoessigester identificirt haben. Dass mit dieser Formel

auch die Bildung eines Triazols, $\text{NH} \begin{array}{c} \text{N} = \text{CH} \\ \text{CH} : \text{N} \end{array}$, aus Hydrotetrazin durch Stickstofftrioxyd übereinstimmt, sei hier nur angedeutet.

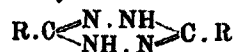
Was die Nomenclatur der beiden isomeren Verbindungen anbelangt, so könnte man die eine Bisdiazomethan und die andere Iso-Bisdiazomethan nennen, denn die erstere kann als das dimolekulare, echte Diazomethan aufgefasst werden, die letztere als das dimolekulare, allerdings unbekannte Iso-Diazomethan:



Da jedoch Derivate von letzterem Typus bereits bekannt sind und passend als Derivate des Hydrotetrazins (oder Tetrazolins) bezeichnet werden, so wären die beiden Isomeren auch als symmetrisches *N*-Dihydrötetrazin und *C*-Dihydrötetrazin zu unterscheiden. Doch werden wir für letzteres die bisherige Bezeichnung Bisdiazomethan (bezw. für die zugehörige Säure den Namen Bisdiazoessigsäure), schon mit Rücksicht auf die Beziehung dieser Körper zum Diazoessigester, vorziehen. Hiermit ist also:



Das symmetrische Hydrotetrazin ist die Muttersubstanz einer Körpergruppe, deren Dialkylderivate von Pinner und seinen Schülern erhalten worden sind. Wenn jedoch diese Verbindungen von der Formel



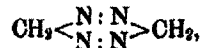
¹⁾ Trans. Chem. Soc. 1899, 1131.

Iso-Hydrotetrazine und umgekehrt ihre unbeständigen Isomeren von der Formel



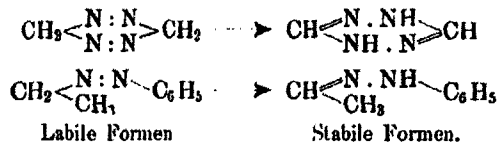
echte Hydrotetrazine genannt worden sind, so dürften diese Bezeichnungen wohl zweckmässiger durch die charakteristischeren Namen der benachbarten und der symmetrischen *N*-Dihydrotetrazine zu ersetzen sein.

Das Bisdiazomethan (*C*-Hydrotetrazin),



unterscheidet sich vom *N*-Hydrotetrazin durch seine Indifferenz: es reagiert nicht mit Benzoylchlorid und salpetriger Säure; es zeigt also die Reaktionslosigkeit des monomolekularen echten Diazomethans, mit dem es auch die Anwesenheit der Methylengruppe und die Abwesenheit der Imidgruppe theilt.

Ferner ist das Bisdiazomethan das labile Isomere, das Hydrotetrazin das stabile Isomere. Dem Ersteres wird durch Säuren langsam in Letzteres übergeführt; eine Umwandlung, die wegen der Tendenz, ein Wasserstoffatom der Methylengruppe in dem Complex $\cdot\text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{N}$ an ein Stickstoffatom der benachbarten Azogruppe hinüberzuschieben, also den Complex $\cdot\text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH}$ zu bilden, der von Emil Fischer¹⁾ entdeckten Umlagerung des Aethanazobenzols in Aethylidenphenylhydrazin (Aldehydphenylhydrazon) analog ist:



Ferner bildet sich aus den beiden isomeren Dicarbonsäuren ein und dasselbe Hydrotetrazin, es wird also hierbei in einem Falle das labile Isomere (wohl durch Einwirkung der ursprünglichen Säure selbst) in das stabile umgewandelt.

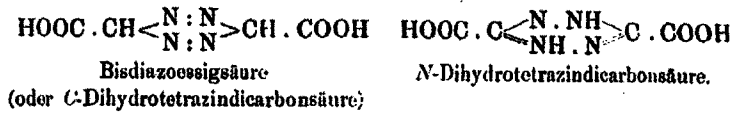
Wie man hieraus sieht, liegen die Stabilitäts- und Isomerieverhältnisse bei den dimolekularen Verbindungen $(\text{CH}_2\text{N}_2)_2$ ganz anders, als bei den monomolekularen Körpern CH_2N_2 . Bei letzteren ist die entsprechende Isomerie: echtes Diazomethan, $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{array}$, und Iso-

Diazomethan, $\text{CH} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \vdots \\ \text{N} \end{array}$, nicht nur nicht bekannt, sondern die einzig bekannte, also allein stabile Form, das echte Diazomethan ent-

¹⁾ Diese Berichte 20, 795.

spricht gerade dem Typus, der dimolekular und labil ist, sodass sich die Stabilitätsverhältnisse gerade umgekehrt haben.

Die Constitution der beiden isomeren Säuren $C_2H_2N_4(COOH)_2$ wird danach höchst wahrscheinlich dieselbe sein, wie die der zwei Verbindungen $C_2H_2N_4$, d. i. sie sind deren Dicarbonsäuren:



Für andere Erklärungen, wie z. B. für die Annahme einer Cis- und Trans-Isomerie der Carboxylgruppen in Bezug auf den Ring des Bisdiazomethans liegt gar keine Veranlassung vor. Allerdings giebt keine der beiden Säuren direct Bisdiazomethan. Sie erzeugen vielmehr beide (bei verschiedener Behandlung) sehr glatt Hydrotetrazin. Bedenkt man jedoch, dass das Bisdiazomethan das labile Isomere darstellt und durch Säure in Hydrotetrazin übergeht, so kann die Bildung des Hydrotetrazins aus Bisdiazomethandicarbonsäure sehr wohl dadurch erklärt werden, dass bei der Temperatur bezw. unter den Bedingungen, bei welchen die Dicarbonsäure Kohlendioxyd verliert, sich Bisdiazomethan spontan zu Hydrotetrazin isomerisirt.

Die ursprüngliche, aus Diazoessigester durch Kochen mit Natron erhaltene, von Curtius als »Triazoessigsäure« angesehene Säure enthält bereits nach Curtius und Lang¹⁾ höchst wahrscheinlich die Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{N}$ und nicht die Gruppe $\text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH}$. Sie ist in der That Bisdiazomethandicarbonsäure oder Bisdiazoessigsäure, und die secundär aus ihr hervorgehende neue Säure also Hydrotetrazindicarbonsäure und zwar aus folgenden Gründen:

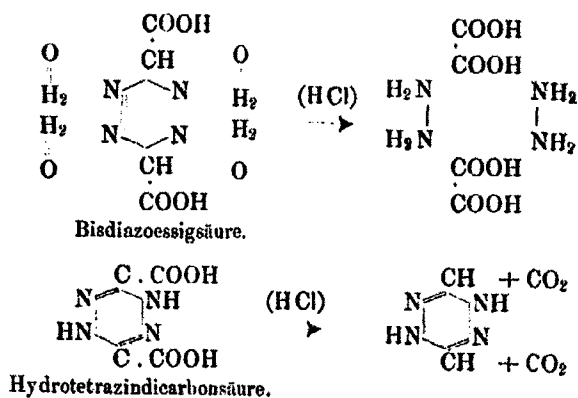
Die primäre Säure — Bisdiazoessigsäure — wird schon deshalb, weil sie das primäre, directe Condensationsproduct des Diazoessigesters ist, diesem letzteren constitutiv näher stehen, also wahrscheinlich dieselbe Gruppe $\text{HOOC} \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \text{N} : \\ \text{N} : \end{array}$ besitzen. Diese Säure spaltet sich ferner, wie schon Curtius und Jay²⁾ entdeckten, durch verdünnte Säuren in Hydrazin und Oxalsäure. Die primäre Säure ist ferner wie das Bisdiazomethan das labile Isomere, denn sie geht durch Aetzkali partiell in die neue Säure über.

Dieses neue Isomere wird also die N-Dihydrotetrazindicarbonsäure sein. Diese Letztere spaltet sich dementsprechend auch durch Erwärmen mit Salzsäure in Kohlendioxyd und Hydrotetrazin, während die obige Säure, wie oben erwähnt wurde, unter denselben Be-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 532.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 33.

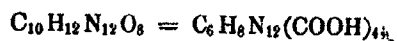
dingungen in Oxalsäure und Hydrazin zerfällt, wie durch folgende Gleichungen dargestellt wird:



Ebenso wie Hydrotetrazin beständiger ist, als Bisdiazomethan, so ist auch Hydrotetrazindicarbonsäure an sich viel beständiger, als Bisdiazoessigsäure; sie spaltet nicht direct Kohlendioxyd ab, sondern schmilzt erst bei 287° unter vollständiger Zersetzung.

Eigenthümlich ist, dass die ursprüngliche, aus Diazoessigester als Hydrat, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, erhaltene Bisdiazoessigsäure sich nicht durch Erhitzen, wie schon Curtius fand, ohne gleichzeitige Zersetzung entwässern lässt, sondern nur, allerdings auch unter partiellem Uebergang in Hydrotetrazin, durch Kochen mit absolutem Alkohol; ferner ist bemerkenswerth, dass die wasserfreie Säure auch nicht direct wieder Wasser aufnimmt, sondern erst in ihre Salze verwandelt werden muss, aus denen sie dann als Hydrat wieder gefällt wird. Ob dieses Wasser in besonderer Weise chemisch gebunden ist, bleibe dahingestellt.

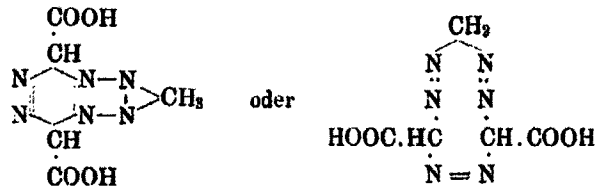
Dass die Curtius'sche sogenannte Dicarbonsäure von der empirischen Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_4$, die aus Bisdiazoessigsäure durch Kochen mit Kali neben Hydrotetrazindicarbonsäure entsteht, das doppelte Molekulargewicht und die Constitution einer Tetracarbonsäure.



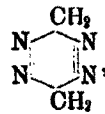
besitzt, lässt sich allerdings wegen ihrer fast völligen Unlöslichkeit in den anwendbaren Lösungsmitteln nicht direct bestimmen. Auch würde sich das Molekulargewicht indirect, d. i. durch kryoskopische Untersuchung ihrer Salzlösungen nicht exact ergeben, da, wie sich leicht berechnen lässt, die Differenz in der Erniedrigung des Erstarrungspunktes zwischen einer Lösung des Salzes $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_6(\text{COOK})_2$ und einer solchen

des Salzes $C_6H_8N_{12}(COOK)_4$ so klein ist, dass sie in die Fehlergrenzen der Methode fallen würde. Auch versagte der Versuch, einen zur Molekulargewichtsbestimmung wohl besser geeigneten Ester darzustellen. Das Molekulargewicht und die Constitution der Säure ergibt sich jedoch sicher aus Folgendem:

Die Säure ist erstens ein Bisdiazomethanderivat, da sie die einzige Carbonsäure ist, die beim Erhitzen quantitativ in Bisdiazomethan übergeht. Dieser letztere Umstand entscheidet auch zugleich zweitens gegen die einfachste obige Molekularformel $C_2H_4N_4(COOH)_2$. Dieselbe könnte man nur folgendermaassen zu einem Derivate eines Neunringes auflösen:



Allein da nach keiner derselben eine Bildung von Bisdiazomethan,

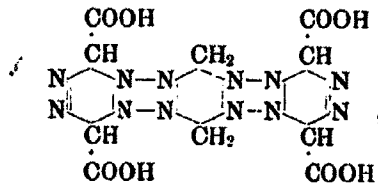


zu erwarten ist, muss die Säure, um als Bisdiazomethanderivat zu erscheinen, auch einfach aus Bisdiazooessigsäure gebildet werden und als ein Condensationsproduct von 2 Mol. Bisdiazooessigsäure mit 1 Mol. Bisdiazomethan formulirt werden.

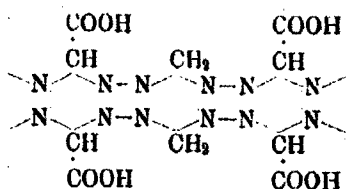


Hieraus ergibt sich die folgende Structurformel einer

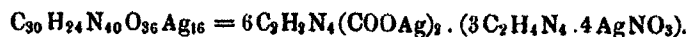
Tris-Bisdiazomethan-Tetracarbonsäure,



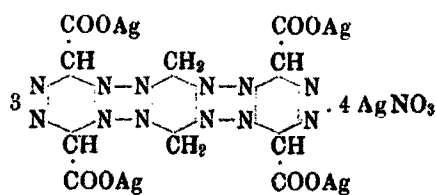
die aber vielleicht durch Verbindung der beiden äusseren Ringe eine noch symmetrischere, räumliche Gestalt erhalten könnte, die sich in der Ebene nur annähernd folgendermaassen darstellen lässt:



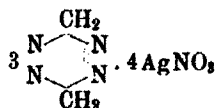
Mit dieser complicirten Formel stimmt auch die Zusammensetzung eines complicirten Silbersalzes von der Formel $C_{16}H_{12}N_{20}O_{18}Ag_8$ sehr gut überein. Wird diese Formel verdoppelt, so lässt sie sich folgendermaassen zerlegen:



Der in Klammer gesetzte Theil ist aladann identisch mit der Silbernitratverbindung des Bisdiazomethans, die ebenfalls die eigenthümliche Zusammensetzung $3C_2H_4N_4 \cdot 4AgNO_3$ besitzt. Diese Verwandtschaft kann noch klarer durch folgende Constitutionsformeln dargestellt werden:



Tris-Bisdiazomethan-Tetracarbonsaures Silber -- Silbernitrat.



Bisdiazomethan -- Silbernitrat.

Die Thatsache, dass nur diese polymerisirte Bisdiazomethan-carbonsäure wirklich Bisdiazomethan, die einfache Bisdiazomethan-dicarbonensäure aber Hydrotetrazin liefert, lässt sich etwa so erklären:

Die polymere Säure wird primär trimolekulares Bisdiazomethan, $(C_2H_4N_4)_3$, liefern. Dieses kann sich nicht direct in Hydrotetrazin umwandeln, da es keine (oder nicht genügend viele) Doppelverbindungen besitzt, durch deren Verschiebung auch die Hälfte der Wasserstoffatome vom Kohlenstoff zum Stickstoff verschoben werden könnte; es wird also nur in Bisdiazomethan zerfallen. Die monomolekulare, einfache Bisdiazomethandicarbonensäure sollte primär monomolekulares

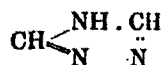
Bisdiazomethan liefern; allein, da sich Letzteres, wie gefunden wurde, unter verschiedenen Umständen als labile Form leicht zu dem stabilen Isomeren, dem Hydrotetrazin, umwandelt, so kann man begreifen, dass auch hier, bei der hohen Temperatur oder auch vielleicht unter dem Einflusse noch unzersetzter Säure, statt Bisdiazomethan thatsächlich Hydrotetrazin entsteht.

Eigenthümlich ist das Verhalten des Hydrotetrazins bei der Oxydation. Hierbei entsteht, jedoch nur durch salpetrige Säure, unter vorübergehender Bildung eines Nitrosoderivates, eine saure Verbindung von der Formel $C_2H_4N_4O_3$, die wir lange Zeit für eine einheitliche, zweibasische, den Tetrazinring noch enthaltende »Tetrazinsäure« ansahen. In dieser Meinung wurden wir durch den Nachweis der Existenz von recht beständigen Salzen von der Formel $C_2H_2MeN_4O_3$ bestärkt. Dennoch erwies sich diese Substanz zu unserer Ueberraschung schliesslich als salpetersaures Triazol, $C_2H_3N_3, HNO_3$, und zwar als dasselbe Triazol, das auch aus Formylsemicarbazid entsteht. Die angeblichen tetrazinsäuren Salze erwiesen sich dementsprechend als eigenthümliche, sehr feste Doppelverbindungen bzw. Doppelsalze, so z. B. das Natriumsalz, $C_2H_3NaN_4O_3$, als Triazol-Natriumderivat, $C_2H_3N_3NaNO_3$, u. s. w. Aehnlich sind zahlreiche andere, namentlich Kupfer-, Quecksilber und Silber-Verbindungen aufzufassen.

Somit bedeutet die Oxydation des Hydrotetrazins zu 1.2.4-Triazol die Verwandlung eines sechsgliedrigen Kohlenstoffringes in einen fünfgliedrigen unter Ablösung eines Stickstoffatoms:



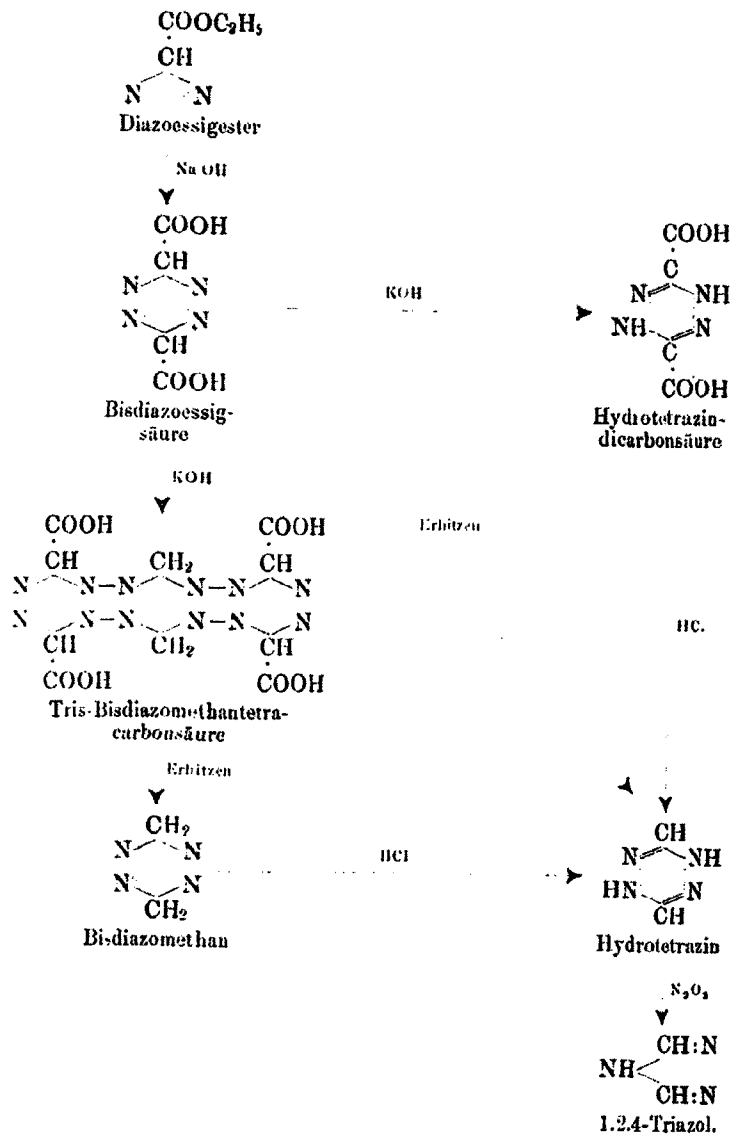
Das so erhaltene Triazol sollte nach dieser Bildungsgleichung die obige Formel besitzen. Da es nun aber andererseits identisch ist mit dem aus Formyl-Thiosemicarbazid nach Freund und Meineke¹⁾ entstehenden Triazol, dem, gemäss dieser Bildung die folgende Formel



beigelegt wird, so repräsentiren diese beiden, durch Verschiebung von Doppelbindungen und Wasserstoffatomen verschiedenen Formeln ein und dieselbe Substanz und deuten an, dass in der Triazolreihe vielleicht dieselbe Tautomerie besteht, wie dies in der Pyrazolreihe nach Knorr's Untersuchungen der Fall ist.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2485.

In der folgenden Tabelle sind die oben beschriebenen Polymerisationsproducte aus Diazoessigester und ihre Umwandlungen übersichtlich zusammengestellt.



Experimenteller Theil.

Darstellung von salzsaurem Aminoessigester.

Durch die grossen Quantitäten von Ausgangsmaterial, die wir zur Durchführung der Untersuchung bedurften, wurden wir zu einigen Verbesserungen der Darstellungsmethode geführt, die wir kurz anführen wollen.

Das zu dieser Arbeit benöthigte Glykocoll-ester-Chlorhydrat wurde am besten auf folgende Weise dargestellt: Zehn Kilo Monochloressigsäure wurden in 5 L Wasser aufgelöst und rasch, unter fortwährendem Schütteln, in einhundertundzwanzig Liter 24-procentiges Ammoniak, vom spec. Gewicht 0.913 bei 15°, einlaufen gelassen. Diese Lösung wird nach vierundzwanzigstündigem Stehen bei etwa 15° rasch über einem grossen Brenner verdampft, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt. Hierauf werden zwanzig Liter concentrirte Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 hinzugefügt und eingedampft, bis die Masse anfängt, gelblich zu werden. Während des Kühlens granulirt man dieselbe durch fortgesetztes Umrühren. Die auf diese Weise gewonnenen, kleinen, weissen Körnchen werden — was die wesentlichste Verbesserung bedeutet — zwölf Stunden lang, wie in Nachstehendem beschrieben ist, getrocknet, hierauf pulverisirt und weitere sechs Stunden auf derselben Temperatur gehalten. Bei dieser Operation ist jedoch Folgendes zu beachten. Erstens muss das Pulverisiren heiss vorgenommen werden, da die Substanz beim Abkühlen so erhärtet, dass in Folge dessen das Pulverisiren grösserer Mengen fast unmöglich wird. Zweitens ist das Trocknen am besten in einem doppelwandigen, kupfernen Thermostaten vorzunehmen, dessen Zwischenraum mit einer bei 115° siedenden Chlorcalcium-Lösung auszufüllen ist. Trocknet man grössere Mengen in einem gewöhnlichen Luftbade, so werden durch den Temperaturunterschied in den verschiedenen Regionen desselben beträchtliche Verluste, entweder durch unvollkommenes Trocknen, oder durch theilweise Zersetzung des Glykocollsalzes hervorgerufen. Die so pulverisirte Mischung von Glykocoll-Chlorhydrat und Chlorammonium wird sodann in einen Kolben, der gleichzeitig auf dem Wasserbade zu erhitzen ist, mit vierzig Liter absolutem Alkohol durch einen starken Strom trocknen Salzsäuregases esterificirt. In einigen Stunden ist die Esterification vollendet. Die kochende alkoholische Lösung wird schnell von dem grösstentheils zurückbleibenden Salmiak abfiltrirt und abgekühlt, worauf sie das Glykocoll-esterchlorhydrat als Krystallmasse absetzt. Nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte wird das von der Mutterlauge befreite krystallinische Product abgesaugt, bis es nicht mehr unter 100° schmilzt.

Nach Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol hat es sofort einen Schmp. von 144° und ist deshalb rein.

Zur Darstellung von Diazoessigester kann das Salz jedoch in rohem Zustand verwendet werden. Das abgesaugte Product braucht alsdann nur achtundvierzig Stunden lang bei 100° im Thermostaten erwärmt zu werden, um anhaftende Salzsäure zu entfernen. Zehn Kilo Chloressigsäure ergeben: Elf Kilo reinen Glykocoll esterchlorhydrat, was einer Ausbeute von 70 pCt. entspricht. Durch Gefrierenlassen der Mutterlauge erhöht sich die Ausbeute noch um 5 pCt. Folgende Tabelle ergibt die Resultate von etwa fünfzig Versuchen, welche zu der obigen, besten Darstellungsmethode geführt haben. Bei allen folgenden Versuchen liess man die Mischung von Chlor-essigsäure und Ammoniak vierundzwanzig Stunden lang stehen, was sich als völlig genügend erwies.

Procentische Ausbeute an Glykocoll esterchlorhydrat.

Stärke des Ammoniaks pCt.	Liter Ammoniak auf 1 Kilo $\text{CH}_2\text{Cl.CCl}_2\text{H}$	ge- trocknet bei 100°		ge- trocknet bei 105°		ge- trocknet bei 110°		ge- trocknet bei 115°		ge- trocknet bei 120°	
		12	18	12	18	12	18	12	18	12	18
		Std.	Std.	Std.	Std.	Std.	Std.	Std.	Std.	Std.	Std.
36	4	—	—	—	—	58	60	60	61	—	—
36	8	—	—	58	60	65	66	67	68	—	—
36	16	—	—	58	60	66	68	68	70	—	—
24	6	35	45	53	56	60	61	62	63	62	—
24	12	40	50	60	65	66	68	68	70	68	65
24	24	40	50	60	65	67	69	69	71	69	65
12	12	—	—	—	—	40	41	—	—	—	—
12	24	—	—	—	—	45	46	—	—	—	—
12	48	—	—	—	—	50	51	—	—	—	—

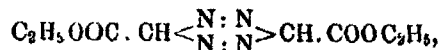
Zur Darstellung von Diazoessigester haben wir nichts hinzuzufügen, wohl aber Einiges zur Darstellung von Bisdiazoessigsäure (sogen. Triazoessigsäure) aus Diazoessigester. Das aus je 100 g Diazoessigester und Natron nach der Vorschrift von Curtius und Lang¹⁾ erhaltene, unreine, natronhaltige Salz der Bisdiazoessigsäure wird erst mit Alkohol gewaschen, dann abgesaugt, hierauf mit Wasser zu einem Brei angerührt, wieder abgesaugt und so lange in gleicher Weise behandelt, bis es völlig frei von Carbonat ist. Wahrscheinlich werden mit dem Carbonat noch andere, schädliche Verunreinigungen entfernt, da das Salz ohne diese Reinigung bei Behandlung mit Schwefelsäure viel Hydrazin abspaltet.

Das so gereinigte Product wird nochmals mit Wasser zu einer Paste verarbeitet, auf 0° abgekühlt und langsam mit 800 ccm eiskalter Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.12 versetzt, ungefähr sechs Stunden lang stehen gelassen, dann abgesaugt und auf einem Thonteller ge-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 532.

trocknet. Der Beschreibung der Eigenschaften haben wir nichts Weiteres hinzuzufügen.

Der Nachweis, dass diese sogen. Triazoessigsäure nicht trimolekulare, sondern dimolekulare Diazoessigsäure ist, konnte wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht direct, sondern nur mit Hülfe ihres Esters geliefert werden. Bisdiazoessigester,



bisher sogen. Triazoessigester, ist von Curtius und Lang¹⁾ aus trockenem Silbersalz und Aethyljodid, jedoch nur in sehr geringer Menge erhalten worden. Wendet man hingegen frisch gefälltes, nicht getrocknetes, sondern nur gut mit Alkohol, Aether und schliesslich mit Benzol ausgewaschenes Silbersalz an, so erhöht sich die Ausbeute an völlig reinem Ester auf 25 pCt.

Man fügt 90 pCt. der berechneten Menge Aethyljodid (Ueberschuss ist nach Curtius zu vermeiden) in etwa 10-procentiger Benzollösung hinzu, wobei sich die Masse bis zum Sieden erhitzt. Hierauf wird zur Vollendung der Reaction noch etwa eine halbe Stunde gekocht und sodann der Ester nach der citirten Vorschrift isolirt und gereinigt.

Die rubinrothen, monosymmetrischen Prismen schmelzen nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether nicht bei 110°, sondern erst bei 113.5°. Mit diesem Ester wurden die entscheidenden Molekulargewichtbestimmungen ausgeführt, und zwar mit Rücksicht auf die angeblich trimolekulare Natur des Esters auf verschiedene Weise. Der Ester erwies sich mit völliger Sicherheit als dimolekular.

A. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung.

1. 0.1004 g Ester in 12.82 g Benzol. Depression 0.17°.
2. 0.1006 g Ester in 14.50 g Benzol. Depression 0.157°.
3. 0.1031 g Ester in 12.87 g Benzol. Depression 0.179°.

B. Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Alkohol-Lösung.

4. 0.1866 g Ester in 7.98 g Alkohol. Erhöhung 0.12°.

Berechnet für		Gefunden			
$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	I.	II.	III.	IV.
342	228	226	229	228	224

Wie schon Curtius und Lang fanden, spaltet sich der Ester durch verdünnte Säure glatt in Hydrazin und Monoäthylloxalat bezw. Oxalsäure.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 540.

Bisdiazoessigsäures Silber zeigt in Berührung mit concentrirter Salpetersäure eine Reihe so charakteristischer Farbenreactionen, dass sie sich zur Identificirung selbst unreiner Bisdiazoessigsäure verwenden lassen: Wird das hellgelbe, pulverige Salz mit concentrirter Salpetersäure übergossen, so wird es da, wo es mit der Säure direct in Verbindung kommt, tief purpurroth, da, wo es nur von Dämpfen getroffen wird, dunkelblau. Durch Ueberschuss der Salpetersäure wird die Farbe hellroth und hierauf durch Auswaschen mit Wasser dunkelgrün. Dieser pulverige Rückstand ist noch silberhaltig, explodirt beim Erhitzen sehr heftig und löst sich in heisser, concentrirter Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxyd, worauf sich beim Erkalten farblose, silberfreie Krystalle abscheiden, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

Dieser von Curtius als »Triazoessigsäure« charakterisirten Substanz haben wir einige Angaben über ihre Hydrate und das Verhalten beim Erhitzen hinzuzufügen. Die Formel der aus ihren Salzen unter guter Kühlung ausfallenden hydratischen Säure, $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 3H_2O$, ist natürlich nunmehr umzuwandeln in die Formel $C_2H_2N_4(COOH)_2 + 2H_2O$. Es wird aber auch noch ein wasserärmeres Hydrat, $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 2H_2O$, beschrieben, welches beim langsamen Erkalten einer nicht vorher gekühlten, wässrigen Lösung auskrystallisirt; dieses letztere entspricht höchst wahrscheinlich der Formel $C_2H_2N_4(COOH)_2 + H_2O$.

Seine Zusammensetzung ist jedoch nicht sehr constant, wie durch folgende Analysen gezeigt wird.

Berechnet für $C_2H_2N_4(COOH)_2 + H_2O$	Curtius u. Lang		Silberrad gefällt	
	I.	II.	I. bei 60°	II. bei 20°
C 25.26	25.25	24.95	25.00	24.38
H 3.13	4.39	5.00	3.55	4.00
N 29.47	28.43	28.00	29.16	28.11

Jedoch sind die nicht scharf stimmenden Analysen so gut wie sicher auf eine geringe Verunreinigung mit dem wasserreicheren Hydrat zurückzuführen, das namentlich bei niederer Temperatur zu entstehen scheint. Dafür spricht auch, dass das Präparat I, dessen Analyse genügend scharf auf die des Monohydrats stimmt, bei höherer Temperatur erhalten war, als das Präparat II.

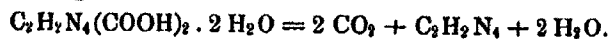
Wasserfreie Bisdiazoessigsäure lässt sich nicht durch Erhitzen des Hydrats erhalten, weil Letzteres gleichzeitig mit dem Wasser auch Kohlendioxyd verliert und auch etwas Tetrazin bildet. Jedoch konnten wir ebensowenig die Angaben von Curtius bestätigen, dass die wasserhaltige Säure schon unter 100° glatt in Kohlendioxyd und Hydrotetrazin (Trimethintriazimid) zerfallen soll, denn die Säure zer-

setzt sich bei 100° nur äusserst langsam, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

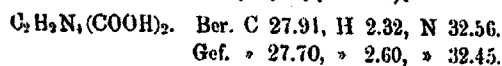
Wasserhaltige Bisdiazoessigsäure beim Erhitzen auf 100°.

Zeit in Stunden	10	20	30	40	60	80	100
Schmelzpunkt	155	155	154	154	153	152	150
Gesamtverlust in pCt.	4.7	6.4	8.0	9.5	12.3	15.2	17.9
Verlust jede 10 Stdn. in pCt.	4.7	1.7	1.6	1.6	1.4	1.4	1.4

Wie man sieht, nimmt die hydratische Säure nur sehr langsam, aber ganz continuirlich an Gewicht ab; noch langsamer und wohl nur in Folge des Auftretens sehr geringer Mengen verschiedener Zersetzungsproducte sinkt der Schmelzpunkt. Insbesondere ist der Zeitpunkt, bei dem das Hydrat 1 Mol. Wasser = 9.47 pCt. oder auch 2 Mol. Wasser = 17.31 pCt. verloren haben würde, garnicht zu fixiren. Die Säure anhydrisirt sich also nicht vorher, sondern zerfällt unter diesen Bedingungen nur äussert langsam, aber vollständig im Sinne der Gleichung



Die bis dahin unbekante, wasserfreie Bisdiazoessigsäure bildet sich aber, wie bei den Versuchen zur Darstellung des Hydrotetrazins gefunden wurde, als Nebenproduct des Letzteren durch Kochen der wasserhaltigen Säure mit absolutem Alkohol, bis die anfangs lebhaft Kohlendioxyd-Entwickelung aufhört. Hierbei geht das unter Abspaltung von Kohlendioxyd gebildete Hydrotetrazin in Lösung, während ein kleinerer Theil der Säure wasserfrei als unlösliches Pulver zurückbleibt. Man filtrirt ab und wäscht diesen Rückstand erst mit kaltem Wasser und kaltem Alkohol, dann mit kochendem Alkohol und absolutem Aether. Auf diese Weise erhält man die wasserfreie Säure als blassgelbes, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure stimmte scharf auf die Formel $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4(\text{COOH})_2$.



Wasserfreie Bisdiazoessigsäure schmilzt bei 180° unter Entwickelung von Kohlendioxyd und Erzeugung von Hydrotetrazin, also 25° höher, als die wasserhaltige Säure, und löst sich in Natronlauge zu bisdiazoessigsäurem Natrium auf, welches mit verdünnter Schwefelsäure wieder die wasserhaltige Säure erzeugt.

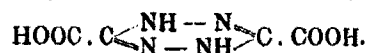
Aus folgender Tabelle ergiebt sich das Verhalten der

Wasserfreien Bisdiazoessigsäure beim Erhitzen auf 100°.

Zeit in Stunden	0	10	20	40	60	80	100
Schmelzpunkt	180	181	181	175	177	175	172
Gesamtverlust in pCt.		3.3	6.3	9.8	13.1	15.8	18.6
Verlust jede 10 Stdn. in pCt.		3.3	3.0	1.75	1.65	1.35	1.4

Die wasserfreie Säure verhält sich also fast genau so, wie die wasserhaltige; sie zersetzt sich nur äusserst langsam und zwar, wie auch aus der geringen Veränderlichkeit des Schmelzpunktes hervorgeht, ohne in Wasser und ein Anhydrid zu zerfallen.

Hydrotetrazincarbonensäure,

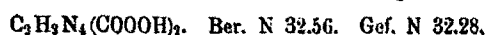


Dieses bisher noch unbekannte Isomere der Bisdiazoessigsäure entsteht als Nebenproduct bei der Behandlung von Bisdiazoessigsäure mit Kali, oder auch direct von Diazoessigester, unter besonderen Umständen, wobei als Hauptproduct die nachher zu behandelnde Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure gebildet wird.

Wir verweisen deshalb betreffs der Darstellung und Isolirung der Hydrotetrazindicarbonensäure auf die unten folgende, ausführliche Beschreibung der Methode zur Trennung beider Säuren; man erhält sie aus ihrem sogleich zu beschreibenden, schön krystallisirenden Kaliumsalze durch vorsichtiges Sättigen der wässrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 287° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser schwer löslich, in Alkohol und Eisessig, sowie in anderen Lösungsmitteln noch schwerer löslich sind.

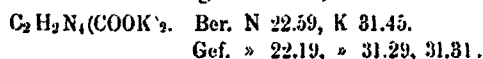
Die beim Schmelzen der Säure entstehenden Zersetzungsproducte bestehen aus braunen Schmierem. Ob dieselben Hydrotetrazin enthalten, soll noch nachgewiesen werden. Glatt bildet sich aus ihr Hydrotetrazin durch Kochen mit Salzsäure, wie unten beschrieben werden wird.

Da die Säure nur sehr schwer völlig frei von anorganischen Salzen zu erhalten ist und nur in sehr kleinen Mengen auftrat begnügten wir uns mit einer Stickstoffbestimmung:

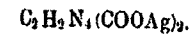


und bestimmten die Formel exacter durch Analyse der folgenden Salze:

Hydrotetrazindicarbonsaures Kalium, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4(\text{COOK})_2$, wird als Nebenproduct bei der Darstellung von Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure erhalten und nach dem unten bei dieser Säure beschriebenen Verfahren isolirt. Es krystallisirt aus verdünnter, wässriger Lösung in kurzen, dicken, farblosen, würfelförmlichen, stumpfen Prismen, aus concentrirter Lösung in kurzen, farblosen Nadeln.



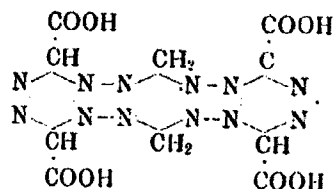
Hydrotetrazindicarbonsaures Silber, $C_2H_2N_4(COOAg)_2$, wird als weisser, gelatineartiger Niederschlag erhalten, wenn man eine neutrale Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat versetzt. In feuchtem Zustand färbt es sich leicht etwas grau. Die eigenthümlichen Farbenreactionen des isomeren bisdiazomethandicarbon-sauren Silbers mit concentrirter Salpetersäure zeigt es nicht; es löst sich in derselben einfach auf. Auch in Ammoniak ist es leicht, nicht aber in Eisessig löslich. Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Salzes ergab:



Ber. C 12.43, H 0.52, N 11.51, Ag 55.96.

Gef. » 12.31, 12.36, » 0.55, 0.54, » 14.37, 14.41, » 55.60, 55.43.

Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure,



Nach Curtius und Lang entsteht das Kaliumsalz der »Dicarbonsäure [$C_3H_4N_6(COOH)_2$] \leftarrow durch Erhitzen von »triazooessigsäurem Kali \leftarrow mit 50 proc. Kalilauge, bis zur erfolgten Lösung und wird durch Zusatz von Alkohol zuerst als halbfeste Masse gefällt. Wurde dieselbe mit Alkohol ausgewaschen und in Wasserlösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, so ergab sich eine Säure vom Schmp. 170° und der Formel $C_3H_4N_6(COOH)_2$.

Nach unserer Beobachtung wurde bei Wiederholung dieser Versuche selbst durch andauerndes Erhitzen des bisdiazooessigsäuren Kaliums mit Kalilauge keine einheitliche Verbindung erzeugt. Erstens blieb stets eine kleine Quantität eines fast farblosen Körpers — hydrotetrazindicarbonsaures Kalium — zurück, der sich bei noch so langer Einwirkung des Kaliums nicht mehr veränderte, und zweitens erwiesen sich die Salzfüllungen durch Alkohol als ein Gemisch zweier Salze, nämlich des Salzes der hier behandelten Tetracarbonsäure und der oben schon beschriebenen Hydrotetrazindicarbonsäure. Bei Wiederholung dieser Experimente erwies sich die Isolirung des bisdiazooessigsäuren Kaliums als unnöthig. Man kann die betreffenden Salze einfacher und bequemer direct aus Diazoessigester nach folgender Vorschrift erhalten und trennen:

100 Theile Diazoessigester werden zu einer Lösung von 160 Theilen Aetzkali in 120 Theilen Wasser, wie bei der Darstellung von bisdiazooessigsäurem Kalium, hinzugefügt. Die erhaltene breiige Masse

wird sodann in eine Lösung von 57 Theilen Wasser eingetragen, das Ganze gut geschüttelt und auf dem Wasserbade im offenen Kolben so lange erhitzt, bis der grösste Theil des durch Verseifung des Diazoessigesters gebildeten Alkohols vertrieben und schliesslich fast alles Salz zu einer dicken Flüssigkeit gelöst ist; hierauf wird wiederholt mit Alkohol gewaschen, bis das Volum der schweren, öligen Lauge, welche ausgefällt wird, verhältnissmässig gering ist. Hierzu bedurfte das Product aus 100 g Diazoessigester ungefähr fünf Liter Alkohol.

Dieser öligen Fällung, in welcher krystallinische Massen suspendirt sind, wird erst ein Viertel ihres Volums Alkohol und dann gerade so viel Wasser unter Schütteln hinzugefügt, dass die beiden Flüssigkeiten sich mischen, worauf beim Stehen in der Kälte das Salz der Hydrotetrazindicarbonsäure zusammen mit etwas unverändertem bisdiazooessigsaurem Kalium fast vollständig umkrystallisirt. Man filtrirt, wäscht mit etwas kaltem Wasser aus und krystallisirt aus heissem Wasser um, wobei zunächst das hydrotetrazindicarbonsaure Kalium, zugleich mit etwas bisdiazooessigsaurem Kalium, ausgeschieden wird. Die stets geringe Menge des letzteren Salzes lässt sich zwar durch sehr anhaltendes Erhitzen der ursprünglichen alkalischen Lösung auch noch umlagern, doch wird hierdurch die Ausbeute an den anderen Kaliumsalzen sehr herabgedrückt. Man reinigt das hydrotetrazindicarbonsaure Kalium durch nochmaliges Umkrystallisiren und erhält daraus die bereits oben beschriebene Säure.

Die Mutterlange enthält das Kaliumsalz der Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure; es wird durch einen Ueberschuss von Alkohol zuerst ölig gefüllt und am besten sogleich in die Säure verwandelt, indem man es in wässriger Lösung bei 0° vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure — unter Vermeidung eines Ueberschusses der Letzteren — versetzt. Man erhält so die Säure als dicken, weissen Niederschlag, der nach dem Auswaschen aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird, wobei allerdings eine partielle Zersetzung nicht zu vermeiden ist. Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure bildet lange, farblose, haarartige Nadeln, welche bei 183° unter Bildung von Bisdiazomethan schmelzen. Sie scheint hartnäckig Spuren anorganischer Stoffe zurückzuhalten, wovon sie nur durch wiederholtes Umkrystallisiren befreit werden kann. Von zwei Proben wurde die erste zwei Mal, die zweite vier Mal umkrystallisirt und dann mit folgendem Resultat analysirt:

$C_6H_8N_{12}(COOH)_4$.	Ber.	C 28.03,	H 2.80,	N 39.25.
Gef. (Silberrad)		» 27.66, 27.98,	» 3.20,	» 39.00, 39.40.
» (Curtius u. Lang)		» 26.74,	» 3.96,	» 40.53.

Zu Folge unserer beiden Analysen haben wir die Säure in reinem Zustande erhalten. Das Präparat von Curtius und Lang dürfte wohl

noch etwas Hydrotetrazindicarbonsäure enthalten haben und schmolz auch schon bei 170°, also 13° tiefer als die reine Säure.

Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether kaum, in heissem Wasser und Eisessig schwer löslich; von verdünnter Säure wird sie etwas leichter, als von reinem Wasser, von Alkalien sehr leicht aufgenommen.

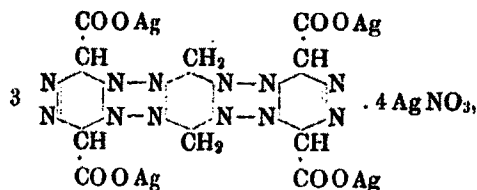
Silbersalz.

Die gereinigte Säure wird in einem geringen Ueberschuss von Aetznatron aufgelöst und verdünnte Salpetersäure so lange vorsichtig hinzugefügt, bis sich eben ein bleibender Niederschlag der Säure zeigt. Aus der filtrirten Lösung wird durch einen Ueberschuss von Silbernitrat ein rein weisses, gegen Licht unempfindliches Pulver ausgefällt, das in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslich ist.

Zu Folge der Analyse enthält es beträchtlich mehr Silber, als für das normale Salz, $C_6H_8N_{12}(COOAg)_4$, erforderlich ist. Dass es kein basisches Salz sein kann, geht aus seiner Darstellungsmethode hervor, welche eher ein saures Salz hervorrufen würde. Die Analyse entspricht der Formel $C_{15}H_{12}N_{20}O_{18}Ag_3$

Berechnet für		Gefunden		Berechnet für
$C_{15}H_{12}N_{20}O_{18}Ag_3$		I.	II.	$C_6H_8N_{12}(COOAg)_4$
Ag	58.20	53.54	53.20	50.47
C	11.08	12.00	11.38	14.02
H	0.74	1.00	0.92	0.93
N	17.24	17.00	17.12	19.63.

Diese Formel ist, wie im allgemeinen Theil ausgeführt, zu verdoppeln, und entspricht alsdann einem Doppelsalz von 6 Mol. bisdiazomethandicarbonsaurem Silber mit 3 Mol. Bisdiazomethan und 4 Mol. Silbernitrat: $6C_2H_2N_4(COOAg)_2 \cdot 3C_2H_4N_4 \cdot 4AgNO_3$, dessen Zusammensetzung sich etwa folgendermaassen mit Hilfe der obigen Formel der Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure darstellen lässt:



wobei daran erinnert werde, dass das Bisdiazomethan, welches in obiger Formel die beiden Moleküle der Dicarbonsäure verbindet, selbst eine ganz analoge Silbernitratdoppelverbindung, $3(C_2H_4N_4) + 4AgNO_3$, erzeugt.

Dass dieses Silbersalz thatsächlich Silbernitrat enthält, lässt sich dadurch nachweisen, dass es mit Schwefelsäure und Ferrosulfat die bekannte Salpetersäure-Reaction giebt.

Polymerer Bisdiazooessigester (?), $\left\{C_2H_2N_4(COOC_2H_5)_2\right\}_x$ (?).

Wenn man obiges Silbersalz mit Aethyljodid unter den verschiedensten Bedingungen behandelt, so wird stets neben grossen Mengen zäher, nicht zu reinigender Massen eine sehr geringe Menge (0.01 g aus 5 g Säure) eines farblosen, krystallinischen Pulvers erhalten, welches unlöslich in Aether und Wasser, aber löslich in Alkohol ist und auf diese Weise von den öligen Hauptproducten der Reaction getrennt werden kann. Aus Alkohol krystallisirt es in glänzenden Blättchen, die bei 232° schmelzen und eine neutrale Reaction besitzen. In der noch zur Verfügung stehenden, weniger als ein Centigramm betragenden Menge ergab sich annähernd ein mit der Formel eines (polymeren) Diazooessigesters übereinstimmender Stickstoffgehalt.

$C_2H_2N_4(COOC_2H_5)_2$. Ber. N 24.56. Gef. N 23.76.

Sowohl der hohe Schmelzpunkt der Substanz, als auch ihre Unlöslichkeit in Aether weist darauf hin, dass sie ein Polymeres obiger Formel ist, dessen Molekulargewicht noch nicht bestimmt werden konnte.

Bisdiazomethan oder C-Dihydotetrazin, $H_2C \begin{matrix} N:N \\ N:N \end{matrix} CH_2$.

Dieser von Curtius und Lang durch Erhitzen ihrer »Dicarbon-säure, $C_3H_4N_6(COOH)_2$, d. i. der nunmehrigen Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure gewonnenen Substanz¹⁾ wurde, wohl wegen ihrer Analogie mit dem sogenannten Trimethintriazimid, ebenfalls die Molekularformel $C_3H_6N_6$ ertheilt.

Auch wir bestätigen, dass Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure beim Schmelzen, und zwar völlig glatt und quantitativ, Kohlendioxyd verliert und die obige Curtius'sche Substanz, das nunmehrige Bisdiazomethan, ergibt.

Das Rohproduct wird in absolutem Alkohol aufgelöst und ein gleiches Volum absoluten Aethers hinzugefügt, wodurch zuerst die Unreinigkeiten ausgefällt werden, beim Verdunsten des Filtrats aber fast reines Bisdiazomethan in Form einer glänzenden Krystallmasse hinterbleibt, welche bei 146° schmilzt, jedoch durch wiederholtes Umkrystallisiren auf den Schmp. 149° gebracht wurde. (Curtius und Lang geben 145° als Schmp. an.) Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt das Bisdiazomethan in langen, verzweigten, farblosen Nadeln, welche sogar erst bei 154° schmelzen und vollkommen neutral sind.

Da die übrigen wesentlichen Eigenschaften bereits von Curtius und Lang angegeben sind, beschränkten wir uns auf den Nachweis, dass auch diese Verbindung gleich den meisten übrigen Polymerisationsproducten nicht trimolekular, sondern dimolekular ist. Das

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 534.

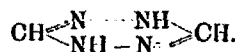
Molekulargewicht wurde kryoskopisch mit folgendem Resultat, entsprechend der Formel $C_2H_4N_4$, gefunden.

- I. 0.1175 g Sbst. in 12.0 g Wasser; Erniedrigung: 0.22°.
 II. 0.1565 g Sbst. in 16.16 g Eisessig; Erniedrigung: 0.44°.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_3H_6N_6$	$C_2H_4N_4$	I.	II.
Molekulargewicht:	126	84	82.4	85.1.

Bisdiazomethan ist gegenüber Stickoxyden, sowie Säurechloriden, wenigstens in der Kälte, indifferent. Durch alkoholische Salzsäure isomerirt es sich, wie sogleich beschrieben werden wird, zu Dihydotetrazin.

Symmetrisches *N*-Dihydotetrazin,
 (Iso-Bisdiazomethan)



Diese Verbindung ist, wie erwähnt, das sogenannte Trimethin-triazimid von Curtius und Lang und stellt das stabile Isomere $C_2H_4N_4$ dar. Dementsprechend wird es aus verschiedenen, schon beschriebenen Polymerisationsproducten des Diazoessigesters als Endproduct erhalten.

1. Hydotetrazin aus Bisdiazomethan.

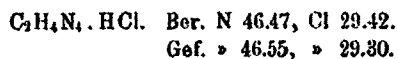
Wenn man Bisdiazomethan in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur einige Wochen stehen lässt, so isomerirt es sich unter Bildung von Tetrazin-Chlorhydrat. Das Reactionsproduct wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und durch Umkrystallisation gereinigt.

Es schmilzt alsdann bei 150—151° und erwies sich dadurch, sowie durch Analyse als das später genauer zu charakterisirende Hydotetrazin-Chlorhydrat.



2. Hydotetrazin aus Hydotetrazindicarbonsäure.

Es bildet sich sehr glatt durch Kochen dieser Säure mit verdünnter Salzsäure. Man erhitzt bis zur Beendigung der Kohlendioxidentwicklung, dampft zur Trockne und krystallisirt aus Alkohol um. Es resultirte wieder das bei 151° schmelzende Hydotetrazin-Chlorhydrat.



3. Hydotetrazin aus Bisdiazomethandicarbonsäure.

Nach Curtius und Lang sollte diese Verbindung durch etwa sechzigstündiges Erhitzen von Bisdiazoessigsäure (sogen. Triazoessig-

säure) auf 100° entstehen¹⁾. Allein die sorgfältig gereinigte Bisdiazoessigsäure blieb zufolge oft wiederholter Versuche selbst nach mehrerhundertstündigem Erhitzen auf 100° im Wesentlichen unverändert. Der geringe Grad der Zersetzung zeigt sich in der oben bei der Bisdiazoessigsäure gegebenen Tabelle.

Dagegen konnten wir die Angabe von Curtius und Lang, dass die Verbindung — sogenanntes Trimethintriiazimid — leicht durch Erhitzen der Bisdiazoessigsäure an ihren Schmelzpunkt entsteht, bestätigen.

Die beste Darstellung von Hydrotetrazin aus Bisdiazoessigsäure ist jedoch folgende:

Eine Mischung von einem Theil vollständig trockner, roher Bisdiazoessigsäure wird in einem Kolben mit ungefähr fünf und zwanzig Theilen vollkommen absolutem Alkohol übergossen und auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaction tritt unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure ein, die unter Zurücklassung einer gelben, unlöslichen Substanz — der oben beschriebenen wasserfreien Bisdiazoessigsäure — nachlässt.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols aus dem Filtrat bleibt das Hydrotetrazin zuerst als ein Syrup zurück, welcher rasch zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Ligroïn oder Alkohol und Aether wird es in Form sehr zerfliesslicher, stark lichtbrechender, prismatischer Nadeln erhalten.

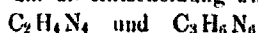
Der Zusatz einer kleinen Menge von Zimmtsäureäthylester scheint die Reaction erheblich zu beschleunigen. Ferner verringert der Zimmtsäureäthylester die Menge des gleichzeitig — durch Spuren von Wasser stets — entstehenden ameisen-sauren Hydrazins (siehe unten) und verhindert die Bildung eines eigenthümlichen harzigen Körpers, welcher bei Wiederauflösung des Rohproductes in absolutem Alkohol zurückbleibt. Der hierbei nicht veränderte Zimmtsäureäthylester wird leicht entfernt, wenn man den Rückstand, welcher bei der Alkoholdestillation zurückgeblieben ist, mit Aether und Wasser schüttelt und die Verbindung durch Verdampfen des Wassers isolirt. Auch die bei dieser Reaction als Nebenproduct gebildete wasserfreie Bisdiazoessigsäure kann noch zur Darstellung von Hydrotetrazin verwandt werden, denn sie zersetzt sich beim Schmelzpunkt (180°) glatt und quantitativ in Kohlensäure und Hydrotetrazin.

Nach dieser Darstellungsmethode kann man aus 100 g Glykocoll-esterchlorhydrat 6—7.5 g Hydrotetrazin erhalten, d. i. 20—25 pCt. der theoretischen Ausbeute. Alsdann muss jedoch der angewandte Alkohol wirklich absolut und die Säure ebenfalls ganz trocken sein, da sonst beträchtliche Mengen ameisen-saures Hydrazin erzeugt

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 548.

werden, deren Vorhandensein nicht nur die Ausbeute schädigt, sondern auch die Krystallisation des Hydrotetrazins verzögert.

Das Molekulargewicht konnte wegen der ausserordentlichen Hygroskopieität der Base auf gewöhnliche Weise nicht bestimmt werden, zumal es sich um die Entscheidung zwischen den Formeln



handelte.

Durch diese Eigenschaft erklärt es sich vielleicht auch, dass Curtius und Lang bei der Molekulargewichtsbestimmung eine unrichtige Zahl fanden, die sie zur trimolekularen Formel führte. Wir stellten uns eine wässrige Hydrotetrazinlösung von bekanntem Gehalt dadurch her, dass wir eine gewogene Menge ihres unten zu beschreibenden, leicht rein zu erhaltenden Chlorhydrates zu einer Suspension einer bekannten Gewichtsmenge frisch gefällten Silberoxyds in einer bekannten Menge Wasser hinzufügten, und alsdann den Erstarrungspunkt der Lösung, ohne Rücksicht auf die suspendirten Silberverbindungen, bestimmten.

1. Gewicht des Wassers	19.00		
Gewicht des angewandten Chlorhydrats	0.095		
Entsprechendes Gewicht der freien Base	0.0665		
Erniedrigung des Erstarrungspunktes	0.079 ^o		
Molekulargewicht	82		
2. Gewicht des Wassers	19.00		
Gewicht des angewandten Chlorhydrats	0.324		
Entsprechendes Gewicht der Base	0.226		
Erniedrigung des Erstarrungspunktes	0.225 ^o		
Molekulargewicht	86		
	Berechnet	Berechnet	Gefunden
	für $C_3H_6N_6$	für $C_2H_4N_4$	1. 2.
Mol.-Gewicht	126	86	82 86

Hydrotetrazin wird durch anhaltendes Kochen mit Säuren, war schliesslich in Blausäure und Ammoniak, wie Curtius und Lang fanden, gespalten; es bildet aber, trotz seiner schwach sauren Reaction, leicht Salze mit starken Säuren, obgleich die genannten Autoren nur Doppelverbindungen mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid erwähnen. Von diesen Salzen sind die folgenden besonders charakteristisch.

Hydrotetrazin-Chlorhydrat, $C_2H_4N_4 \cdot HCl$,

wird am besten dargestellt, wenn man Hydrotetrazin in absolutem Alkohol auflöst, mit einem Ueberschuss alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade eindampft und aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Das auf diese Weise gewonnene Salz bildet farblose, naphthalinähnliche, glänzende Blättchen oder dünne, flache, hexagonale Prismen, welche sich bisweilen zu höchst sonderbaren Mustern zusammenfügen.

Es ist kaum hygroskopisch, aber sehr leicht löslich in Wasser, mässig in absolutem Alkohol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 151°. Da es durch Schwefelsäure sofort Salzsäuregas entwickelt und mit Silbernitrat sofort Chlor Silber erzeugt, ist es ein echtes Chlorhydrat.

$C_2H_4N_4 \cdot HCl$. Ber. C 19.93, H 4.15, N 46.51, Cl 29.42.

Gef. » 20.01, 19.78, » 4.25, 4.27, » 46.51, 46.49, » 29.23, 29.31.

Hydrotetrazin-Chlorhydrat ist von Pellizzari flüchtig beschrieben worden¹⁾, die freie Base hat er jedoch nicht isolirt.

Mit Platinchlorid bildet sich aus dem Chlorhydrat ein schwer lösliches, kanariengelbes, krystallinisches Pulver, das jedoch kein Chloroplatinat ist, sondern, wie schon Ruhemann fand, ein Hydrotetrazin-Platinchlorid von der Formel, $(C_2H_4N_4)_2PtCl_4$.

$(C_2H_4N_4)_2PtCl_4$. Ber. Pt 38.53, N 22.20.

Gef. » 38.40, 38.55, » 22.51, 22.31.

Dieselbe Verbindung scheidet sich aus, wenn man die freie Base mit Platinchlorid in Berührung bringt.

Hydrotetrazin-Hydrobromid, $C_2H_4N_4 \cdot HBr$.

Man fügt concentrirte wässrige Bromwasserstoffsäure in geringem Ueberschuss zu einer alkoholischen Lösung der Base, verdampft auf dem Wasserbade bis zum Syrup und verrührt dann mit absolutem Alkohol. Nach einigen Secunden krystallisirt das Hydrobromid in farblosen, glänzenden Blättchen, seltener in langen farblosen Nadeln. Es ist in Wasser sehr, in absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 136° unter geringer Zersetzung.

$C_2H_4N_4 \cdot HBr$. Ber. N 33.94, Br 48.48.

Gef. » 33.99, 33.98, » 48.20, 48.26.

Hydrotetrazin-Hydrojodid, $C_2H_4N_4 \cdot HJ$,

wird in ähnlicher Weise wie das bromwasserstoffsäure Salz in langen, glänzenden Nadeln erhalten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol von anhaftendem Jod befreit; es schmilzt bei 134—135° unter Entwicklung von Jod und Bildung von Jodammonium, zersetzt sich aber in demselben Sinne langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur.

$C_2H_4N_4 \cdot HJ$. Ber. N 26.41, J 59.90.

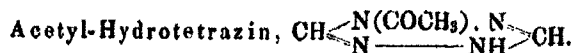
Gef. » 26.66, 26.63, » 59.42, 59.38.

Hydrotetrazin-Oxalat, $C_2H_4N_4 \cdot H_2C_2O_4$,

schlägt sich in Form winziger Kügelchen, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen, beim Vermischen alkoholischer Lösungen der Base und Oxalsäure nieder. Das Salz ist wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser und schmilzt unter Entwicklung von Kohlensäure bei 164°.

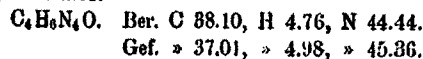
$C_2H_4N_4 \cdot C_2H_2O_4$. Ber. N 32.18. Gef. N 32.30, 32.25.

¹⁾ Atti Reg. Ac. Linc. [v] 1899, 8, 827.



Ein Theil Hydrotetrazin wird mit etwa 20 Theilen Acetylchlorid bis zur völligen Auflösung gekocht, was ungefähr drei Stunden erfordert; der Ueberschuss des Acetylchlorids wird abdestillirt, der Rückstand in Alkohol aufgelöst und mit Aether ausgefällt.

Das auf diese Weise gewonnene, ölige Product wurde im Vacuum-exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; die Analyse des restirenden, dicken, fast farblosen Syrups stimmte mit der Formel des Monoacetylderivates.



Die völlig reine Substanz scheint jedoch zu krystallisiren; wenigstens zeigten sich nach wochenlangem Stehen des Syrups im Exsiccator, feine, haarförmige Nadelchen, die sich jedoch nicht genügend von der Mutterlauge trennen liessen, da sie nur in geringer Menge vorhanden waren.

Das Acetylderivat ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, unlöslich in Aether, Ligroin und Chloroform. Als Derivat des Hydrotetrazins charakterisirt es sich auch dadurch, dass es sich wie jenes durch Stickstofftrioxyd zu Triazol-Nitrat oxydiren lässt.

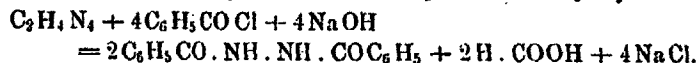
Die Reduction des Hydrotetrazins durch Zinn und Salzsäure führt nur zu Ammoniumsalzen. Wird jedoch Zinkstaub und Essigsäure verwendet, so ergibt sich eine kleine Quantität Methylhydrazin nach folgender Gleichung: $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4 + 4\text{H}_2 = 2\text{CH}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_3$.

Ein Theil Hydrotetrazin wurde in einer Mischung von zwei Theilen Eisessig und vier Theilen Wasser aufgelöst, allmählich drei Theile Zinkstaub hinzugefügt, filtrirt und zum Syrup verdampft, dann mit Natron übersättigt und mit Wasserdämpfen destillirt. Das Destillat wurde am Kühler gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte, und mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure zum Syrup eingedampft, aus dem durch Alkohol Methylhydrazinsulfat vom Schmp. 139° gefällt wurde.



Natriumamalgam wirkt selbst beim Kochen in alkoholischer Lösung nicht auf Hydrotetrazin ein.

Ueberführung von Hydrotetrazin in *sym.* Dibenzoylhydrazin,



Eine Mischung von einem Theil Hydrotetrazin und sieben Theilen Benzoylchlorid wurde mit einer Lösung von zwölf Theilen Aetznatron in zwanzig Theilen Wasser sechs Stunden lang geschüttelt. Die hierdurch abgeschiedene Masse wurde durch weiteres Hinzufügen einer

Lösung von zwei Theilen Aetsnatron in vier Theilen Wasser und etwa zweistündiges Schütteln von der Hauptmenge der Benzoesäure befreit, filtrirt und dann erst mit warmem Wasser, sodann noch mit Aether gewaschen. Das zurückbleibende Dibenzoylhydrazin wurde aus verdünntem Alkohol oder kochendem Toluol umkrystallisirt.

$C_{14}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.67.

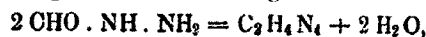
Gef. » 69.88, 69.94, » 5.14, 5.08, » 11.73, 11.70.

Als Dibenzoylhydrazin wurde es erkannt durch seine Spaltung in Hydrazin und Benzoesäure beim Kochen mit Natronlauge.

Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, seidenartigen Nadeln und schmilzt bei 238° . Curtius¹⁾ giebt den Schmelzpunkt zu 233° , Borrisow²⁾ zu 237° an. Entsprechend der oben angeführten Gleichung lässt sich Ameisensäure in dem wässrigen, alkalischen Filtrat vom Dibenzoylhydrazin nachweisen.

Synthese des Dihydotetrazins aus Formylhydrazin.

Diese Synthese der bisher nur aus Diazoessigester gewonnenen Substanz verläuft gemäss der Gleichung:



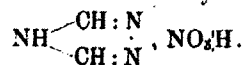
wenn man reines krystallisirtes Formylhydrazin sehr langsam auf 150° in einem Oelbad erhitzt, bis es keine Feuchtigkeit mehr abgibt, und dann die Temperatur allmählich auf 200° erhöht. Die so gewonnene Rohbase wird in ihr Chlorhydrat verwandelt, Letzteres in wässriger Lösung mit Silberoxyd entchlort, abfiltrirt und auf dem Wasserbade verdampft, worauf die fast reine Base beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Bisweilen muss sie noch durch Fällung ihrer alkoholischen Lösung mit Aether gereinigt werden.

Die Verbindung wurde mit Hydotetrazin identificirt durch ihren Schmp. 80° und die Analyse ihres Chlorhydrats vom Schmp. 151° .

$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$. Ber. C 19.93, H 4.15, N 46.50, Cl 29.42.

Gef. » 20.00, » 4.20, » 46.48, » 29.38.

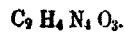
1.2.4-Triazolnitrat aus Hydotetrazin,



Fast alle Oxydationsmittel, z. B. Kaliumpermanganat, Chromsäure und Salpetersäure, lassen das Dihydotetrazin unverändert oder zerstören es vollständig. Nur Sticktrioxyd verwandelt es ziemlich glatt unter folgenden Bedingungen in Triazolnitrat: Eine Lösung von einem Theil Hydotetrazin (das nicht gereinigt zu sein braucht) in zwanzig Theilen Wasser wird gekühlt, bis etwa ein Viertel der Lösung erstarrt ist, und hierauf unter Eiskühlung Stickstofftrioxyd eingeleitet.

¹⁾ Diese Berichte 28. 306. ²⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 19, 505

Eine hierbei zuerst entstehende, vergängliche, gelbe Farbe ist möglicherweise der Bildung eines unbeständigen Dinitroso-Hydrotetrazins, $C_2H_2(NO)_2N_4$, zuzuschreiben. Man lässt nun die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis diese Färbung fast ganz verschwunden ist, verdampft dann auf dem Wasserbade und krystallisirt den Rückstand aus der geringstmöglichen Menge heissen absoluten Alkohols um. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle behalten, wenn aus rohem Hydrotetrazin entstanden, eine gelbliche Farbe hartnäckig bei, während aus reinem Hydrotetrazin sofort rein weisses Triazolnitrat auskrystallisirt. Die auf dem Wasserbade vom Alkohol befreite Mutterlauge ergibt durch folgende Behandlung nochmals Triazolnitrat. Man löst sie in etwa 20 Theilen Wasser und sättigt sie unter den oben beschriebenen Bedingungen vollständig mit Sticktrioxyd, verdampft nach kurzem Stehen auf dem Wasserbade zur Trockne und erhält durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wieder reines Triazolnitrat vom Schmp. 138° in Büscheln kleiner tetraëderähnlicher Zwillingsskrystalle oder in kurzen Nadeln. Die Ausbeute besteht 90—94 pCt. der Theorie.

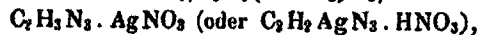
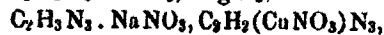


Ber. C 18.18, H 3.03, N 42.42.

Gef. » 18.36, 18.32, 18.24, » 3.24, 3.22, 3.21, » 42.19, 42.31, 42.22.

Triazolnitrat sublimirt bei sorgfältigem Erhitzen fast unzersetzt; bei 200° entwickelt sich etwas Stickstoff und Kohlensäure; bei höherer Temperatur zersetzt es sich ohne Verkohlung unter Zischen und Entwicklung von Stickoxyden. Beim Erhitzen in einem Röhrchen tritt auch etwas Cyan auf, das beim stärkeren Erhitzen mit der bekannten hellrothen Flamme verbrennt. Triazolnitrat ist sehr leicht in Wasser mit stark saurer Reaction löslich, mässig in heissem, weniger in kaltem Alkohol, kaum in absolutem Aether, Chloroform und Essigester; es wird auch von concentrirter Schwefelsäure farblos gelöst.

Triazolnitrat bildet sehr beständige Doppelsalze, bezw. Doppelverbindungen, z. B.



sodass wir das Triazolnitrat lange Zeit für eine neue Säure und diese Doppelsalze für deren Salze hielten, zumal das Triazolnitrat durch Natron bezw. Natriumäthylat auch nicht in das freie Triazol, sondern in das in Alkohol lösliche Triazolnatriumnitrat verwandelt wird. Der Verdacht, dass hier doch ein Nitrat vorliegen könnte, wurde zuerst dadurch rege, dass der Körper selbst wie auch seine Doppelsalze sämtliche Reactionen der Salpetersäure, namentlich auch die mit

Brucin, geben. Diese Vermuthung wurde dadurch zur Gewissheit, dass das auf andere Weise synthetisch erzeugte Triazol (siehe unten) mit Salpetersäure eingedampft, dasselbe Product ergab.

Doppelverbindungen des Triazolnitrats.

Triazolniträt verbindet sich ähnlich dem Hydrotetrazin leicht mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid zu gut definierten Doppelverbindungen.

Triazolniträt-Silbernitrat, $3C_2H_3N_3 \cdot HNO_3, 4AgNO_3$, fällt als schwerer weisser Niederschlag in Form mikroskopischer Nadeln beim Vermischen der Lösung beider Componenten aus. Die Verbindung ist in Wasser schwer löslich, leicht dagegen in Salpetersäure oder Ammoniak, weniger leicht in Essigsäure. Gegen kochendes Wasser und gegen Licht ist sie unempfindlich.

$C_6H_{12}N_6O_{21}Ag_4$. Ber. Ag 40.15. Gef. Ag 40.20.

Triazolniträt-Quecksilberchlorid, $C_2H_3N_3 \cdot HNO_3, 2HgCl_2$, wird auf dieselbe Weise wie die Silbernitratverbindung erhalten; sie kann aus etwa 60° warmem Wasser in Form grosser, glänzender, durchsichtiger, octaëderähnlicher Krystalle erhalten werden, welche in Salzsäure leicht löslich sind.

$C_2H_4N_4O_3 \cdot 2HgCl_2$. Ber. N 8.30, Hg 59.38.
Gef. » 8.64, » 59.10.

Triazol-Natriumniträt, $C_2H_3N_3, NaNO_3$,

wird am besten erhalten, wenn man eine berechnete Menge Natriumäthylat zu einer alkoholischen Lösung des Nitrats hinzufügt und die völlig klar bleibende Flüssigkeit zur Krystallisation verdampft. Man erhält so kurze, farblose Nadeln, die in absolutem Alkohol sehr leicht löslich sind und nach eingetretener Gewichtsconstanz über Schwefelsäure folgende Analyse ergaben:

$C_2H_3N_4O_3Na$. Ber. Na 14.93. Gef. Na 15.00 15.01.

Triazol-Silbernitrat, $C_2H_3N_3, AgNO_3$ oder $C_2H_2AgN_3, HNO_3$, wird als weisses, schweres, krystallinisches Pulver durch Fällung des Natriumsalzes mit Silbernitrat erhalten und verhält sich im Uebrigen wie das oben beschriebene Triazolniträt-Silbernitrat.

$C_2H_3N_4O_3Ag$. Ber. Ag 45.19. Gef. Ag 45.28, 45.26.

Triazol-Kupferniträt, $C_2H_2(CuNO_3)_3$,

wird als türkisblauer Niederschlag aus einer Lösung des Triazolnatriumnitrats mit Kupferniträt gefällt.

$C_2H_3N_4O_3Cu$. Ber. Cu 30.44. Gef. 30.82.

Wie oben bemerkt, kann das freie Triazol nicht aus seinem Niträt durch Alkali in Freiheit gesetzt werden, da es hierbei in die Doppelverbindung mit Natriumniträt übergeht. Es wird am besten durch Zersetzung des Hydrochlorids mit Silberoxyd erhalten.

Triazol-Chlorhydrat, $C_2H_3N_3 \cdot HCl$,

wird aus dem Nitrat durch mehrstündiges Erhitzen mit etwa der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure auf 150° erhalten, wobei freilich nebenbei noch Chlor, Nitrosylchlorid, Salmiak und andere Producte entstehen. Man dampft zur Trockne und krystallisirt aus siedendem absolutem Alkohol um. Das bis jetzt noch unbekanntes Salz ergab bei der Analyse:

$C_2H_3N_3 \cdot HCl$. Ber. C 22.75, H 3.79, N 39.81, Cl 33.65.
Gef. » 22.84, » 3.92, » 39.61, 39.70, » 33.54.

Am besten erhält man es aber aus dem Nitrat, wenn man die Salpetersäure durch Reduction zerstört.

2 g Triazolnitrat werden in 250 ccm absolutem Alkohol aufgelöst und dieser kalten Lösung ein Ueberschuss von 6-proc. Natriumamalgam hinzugefügt. Die Mischung wird nach 12-stündigem Stehen so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt. Das gelöste Natriumäthylat wird durch alkoholische Salzsäure als Kochsalz niedergeschlagen, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und dann im Vacuum zur Krystallisation gebracht. Das auf diese Weise erhaltene Triazol-Chlorhydrat krystallisirt in glitzernden, farblosen, rhombischen Tafeln vom Schmp. $168-169^\circ$, ist viel leichter löslich in Wasser und absolutem Alkohol als das Nitrat und kann ohne Veränderung oder Verlust an Salzsäure umkrystallisirt werden, ist aber etwas hygroskopisch. Von den übrigen Lösungsmitteln wird es nicht aufgenommen.

$C_2H_3N_3 \cdot HCl$. Ber. C 22.75, H 3.79, N 39.81, Cl 33.65.
Gef. » 22.97, 22.92, » 4.06, 3.92, » 39.76, 39.74, » 33.42, 33.51.



Eine ziemlich concentrirte Lösung des Chlorhydrats wird mit einem Ueberschuss feuchten Silberoxyds bis zum fast völligen Verschwinden der Salzsäure-Reaction behandelt. Man verdampft alsdann das Filtrat im Vacuum und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Chloroform um, wobei bisweilen eine Spur unveränderten Chlorhydrats zurückbleibt.

Die auf diese Weise erhaltene Base krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, welche manchmal viereckige, briefcouvertähnliche Zwillingbildungen zeigen. Sie schmilzt unzersetzt bei 120° und reagirt in völlig reinem Zustande neutral. Eine etwa vorhandene, schwach saure Reaction ist auf beigemengte Spuren ihres Chlorhydrats zurückzuführen, das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform entfernt wird.

$C_2H_3N_3$. Ber. C 34.78, H 4.35, N 60.87.
Gef. » 34.53, 34.66, » 4.55, 4.51, » 60.40, 60.89.

Triazolkupfer, $(C_2H_3N_3)_2Cu$.

Die Identität dieser Verbindung mit 1.2.4-Triazol wurde noch durch die Darstellung ihrer Kupferverbindung bestätigt, die nach der Vorschrift von Pellizzari in Form eines blauen Niederschlags erhalten wurde.

$Cu(C_2H_3N_3)_2$. Ber. C 24.05, H 2.05, N 42.08, Cu 31.87.

Gef. » 24.00, » 2.22, » 42.16, » 31.54, 31.66.

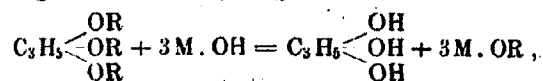
Endlich wurde noch das 1.2.4-Triazol nach der Methode von Freund und Meineke ¹⁾ aus Formylsemicarbazid, bezw. Mercapto-triazol dargestellt und in jeder Weise mit unserem Product identificirt, trotzdem für dieses die Structurformel (1), für jenes die Structurformel (2) aus der Synthese abzuleiten wäre.



9. J. Lewkowitzsch: Zur Theorie des Verseifungsprocesses.

(Eingegangen am 8. Januar.)

Die Verseifung der Triglyceride ist bis vor Kurzem durch die folgende allgemeine Gleichung ausgedrückt worden:



in welcher M ein einwerthiges Metallatom oder Wasserstoff bedeuten soll.

Diese Gleichung stellt jedoch nur den Endzustand dar und giebt keinen Aufschluss darüber, wie der Verseifungsprocess verläuft, dass heisst, sie beantwortet nicht die Frage, ob das Triglycerid gradauf in drei Moleküle Fettsäure und ein Molekül Glycerin gespalten wird, oder ob der chemische Umsatz stufenweise erfolgt, sodass zuerst Diglycerid, dann Monoglycerid gebildet wird, welches schliesslich in Fettsäure und Glycerin zerfällt.

Geitel²⁾ hat nun jüngst auf Grund von physikalisch-chemischen Versuchen nachgewiesen, dass der Verseifungsprocess bimolekular verläuft und dass demnach ein Glycerid unter dem Einflusse verseifender Agentien zunächst in Diglycerid, dann in Monoglycerid u. s. w. gespalten wird.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2485.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1997 [55] 429.

Bei der Bedeutung, die diese Anschauungsweise nicht nur für die Analyse der Fette, sondern auch für die Technik hat, erschien es mir von Wichtigkeit, die, wenn auch nur vorübergehende, Existenz von Diglyceriden und Monoglyceriden experimentell nachzuweisen.

Da die Isolirung von Diglycerid oder Monoglycerid in einem partiell verseiften Fette wenig Aussicht auf Erfolg bot, wandte ich auf das vorliegende Problem die in der Fettanalyse benutzte Methode der Acetylzahlbestimmung an, zumal mit Hülfe derselben eindeutige Resultate sich erzielen lassen mussten. Bekanntlich lassen sich alkoholische Hydroxyl-Gruppen durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Acetylverbindungen überführen, sodass etwa aufgenommene Acetylgruppen sich in der Form von Essigsäure nachweisen lassen mussten.

Betrachten wir zunächst reines Tristearin. Verliefe die Verseifung desselben nach der alten Anschauung, sodass also nur Stearinsäure und Glycerin gebildet würde, so würde eine partiell verseifte Probe nach dem Auswaschen des Glycerins und Zerlegung der bereits gebildeten Seife nur aus unverseiftem Tristearin und Stearinsäure bestehen können, welche letztere bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid keine Acetylgruppen aufnehmen würde. Mit anderen Worten: Die Acetylzahl der partiell verseiften Fettmasse müsste gleich Null sein. — Wenn dagegen die Verseifung stufenweise erfolgt, dann würde die partiell verseifte Fettmasse, nach Entfernung des gebildeten Glycerins und Zerlegung der gebildeten Seife, ausser unverseiftem Glycerid noch Diglycerid und Monoglycerid enthalten müssen, welche letztere beim Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert werden. Das Product müsste also eine bestimmte Acetylzahl haben.

Zur Verdeutlichung des Gesagten sei die folgende Tabelle angeführt.

	Formel	Acetylzahl
Tristearin	$C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3$	0
Stearinsäure	$C_{18}H_{35}O_2$	0
Monostearin	$C_3H_5(OH)(OH)(O.C_{18}H_{35}O)$	253.8
Distearin	$C_3H_5(OH)(O.C_{18}H_{35}O)_2$	84.2

Der Versuch konnte also zwischen den beiden Theorien entscheiden.

Zu den folgenden Versuchen wandte ich je mehrere Pfunde Talg und Cottonöl an, die in der im Grossen üblichen Weise mittels caustischer Soda oder Kalk verseift wurden. Von Zeit zu Zeit wurde der theilweise verseiften Masse eine Probe entnommen, dieselbe mit Salzsäure zersetzt und in üblicher Weise gewaschen und getrocknet.

Die Mengen der freigewordenen Fettsäuren — in bekannter Weise als »Säurezahl« bestimmt — zeigten das Fortschreiten der Verseifung an.

Bei Talg und Cottonöl konnte wohl eine Complication insofern eintreten, als diese Naturproducte schon im ursprünglichen Zustande »Acetylzahlen« zeigen konnten. War dies der Fall, dann mussten diese Acetylzahlen allen entnommenen Proben, gewissermassen als eine Constante, anhaften. Der Entscheid zwischen den beiden Theorien durfte jedoch dadurch nicht getrübt werden. Denn wenn die alte Anschauung die richtige wäre, so würden alle partiell verseiften Proben ein und dieselbe »Acetylzahl« zeigen müssen und zwar ungeführ dieselbe, welche die Ausgangsmaterialien besaßen; im entgegengesetzten Falle jedoch würden sich höhere Acetylzahlen ergeben müssen, entsprechend der Summe der Acetylzahl des Ausgangsmaterials und derjenigen Acetylzahl, die durch das Vorhandensein von Diglycerid und Monoglycerid bedingt ist.

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate sämtlicher ausgeführten Versuche, 11 an der Zahl. Die Proben wurden in der oben beschriebenen Weise entnommen und präparirt.

Bei der Wichtigkeit des Problems wurden die »Acetylzahlen« nach zwei Methoden bestimmt, die ich an anderer Stelle ausführlich beschrieben habe¹⁾. Die behufs Ermittlung dieser Zahlen hergestellten Acetylproducte erlaubten gleichzeitig die Ermittlung zweier weiterer Constanten, nämlich der Menge der unlöslichen Fettsäuren und der »Verseifungszahl«, welche ebenfalls einen Schluss auf die Existenz oder Abwesenheit von Diglyceriden und Monoglyceriden erlauben mussten, wie ein Blick auf die folgende Tabelle leicht ersuchen lässt.

	Formel	Hehner-Zahl	Verseifungszahl
Tristearin	$C_3H_5(O.C_{18}H_{35}O)_3$	95.73	189.1
Stearinsäure . . .	$C_{18}H_{35}O_2$	100.00	197.5
Monocetyldistearin	$C_3H_5(O.C_2H_3O)(OC_{18}H_{35}O)_2$	85.3	252.7
Diacetylmonostearin	$C_3H_5(O.C_2H_3O)_2(OC_{18}H_{35}O)$	64.2	380.8

Besässe die alte Anschauung über den Verlauf der Verseifung volle Gültigkeit, so könnten die Hehner-Zahlen der acetylrten Proben nur etwa zwischen 95.73 und 100, und die Verseifungszahlen nur etwa zwischen 189.1 und 197.5 schwanken (da Talg und Cottonöl annähernd dieselben Zahlen wie Tristearin liefern); wenn dagegen

¹⁾ Chemical Analysis of Oils, Fats and Waxes, II. Ed. p. 165.

die neue Theorie der Wirklichkeit entsprach, so mussten viel bedeutendere Schwankungen zu erwarten sein.

Es wurde nicht für nöthig erachtet, die Verseifung bis zu Ende zu führen, da die so erhältlichen, glycerid-freien Fettsäuren leichter mittels alkoholischer Verseifung darzustellen waren. Die nach letzterer Methode präparirten Fettsäuren wurden in gleicher Weise untersucht und die Zahlen in die Tabellen eingetragten. Die Verseifungszahlen — oder besser gesagt: die Sättigungszahlen — dieser Fettsäuren sind etwas höher, als nach den Acetylzahlen zu erwarten ist, da beim Acetyliren die Anhydride gebildet werden, wie ich bereits vor einer Reihe von Jahren nachgewiesen habe. —

Den Tabellen sind ferner die den ursprünglichen Fetten entsprechenden Zahlen zugefügt und zwar sind die in geringer Menge stets vorhandenen flüchtigen Fettsäuren als Acetylzahlen berechnet, um so den Ueberblick zu erleichtern. In allen Fällen, wo eine Acetylzahl des ursprünglichen Fettes (in der obersten Reihe) angegeben ist, muss von derselben die aus den flüchtigen Fettsäuren als Acetylzahl berechnete Zahl abgezogen werden, um zur wahren Acetylzahl zu gelangen¹⁾.

Einige kurze Bemerkungen mögen zur Erläuterung der Tabellen dienen.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Werthe zeigen mit grösster Deutlichkeit, dass Diglyceride und Monoglyceride intermediär existiren. Die Uebereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Acetylzahlen ist nicht so gut wie in den folgenden Tabellen, weil die Destillate stark milchig waren. Daher sind die zur Controlle bestimmten Zahlen der »Filtrationsmethode« hier zuverlässiger.

Die Säurezahlen der Tabelle 2 zeigen ein regelloses Auf- und Ab-Steigen. Die Erklärung hierfür liegt darin, dass bei dem grossen Ueberschusse an Kalk, der zur Verseifung in offenen Gefässen nothwendig ist, die sehr harte Kalkseife unverseiftes Fett einschloss. Dieser Fehler bei dem Probenahmen ist in späteren Versuchen vermieden worden. Dass aber nichtsdestoweniger die Zahlen sehr instructiv sind, wird ein Blick auf die Acetylzahlen beweisen. —

In Tabelle 3 befremdet zunächst, dass die Acetylzahlen der ersten 3 Proben unter die des ursprünglichen Fettes fallen. Diese scheinbare Anomalie verdankt ihren Grund der Thatsache, dass die Zahlen für das ursprüngliche Fett etwas geraume Zeit nach Ausführung der Verseifungsversuche bestimmt wurden, und dass in der Zwischenzeit das Oel Veränderungen (Oxydation, Hydrolyse) erfahren hatte, die, wie ich an anderer Stelle kürzlich gezeigt habe²⁾, zu einer

¹⁾ vgl. Lowkowitzsch, Chemical Analysis, etc. II. Ed. p. 166.

²⁾ Analyst 1899, 319; Decemberheft.

bedeutenden Erhöhung der Acetylzahl und der flüchtigen Säuren führen¹⁾. Im Uebrigen beweisen auch hier die Acetylzahlen mit Deutlichkeit die stufenweise erfolgende Verseifung.

Bei der Wiederholung desselben Versuches — Tabelle 4 — war die Verseifung so rasch vorgeschritten, dass nur 2 Phasen gefasst werden konnten, in denen die Existenz niederer Glyceride deutlich nachweisbar war. Trägt man die Zahlen in ein Coordinatennetz ein, so übersieht man dies mit einem Blicke. Es zeigt dieser Versuch, dass nur Mittelwerthe der mit einander concurrirenden Phasen durch das Experiment festzustellen sind, da zu ein und derselben Zeit ein Molekül Diglycerid schon in Monoglycerid und Fettsäure, oder ein Molekül Monoglycerid schon zu Glycerin und Fettsäure zerfallen kann, während ein Molekül Triglycerid erst die erste Phase durchmacht.

In Tabelle 5 enthielt die Probe 6a 1.03 pCt. Kalk; als die Probe nochmals mit Salzsäure ausgekocht wurde, lieferte sie die Werthe 6b, die sich der Reihe gut einfügen.

Der ziemlich rasche Anstieg der »Acetylzahlen« in Tabelle 6, während die Säurezahlen langsamer anwachsen, beweist das Vorwiegen der ersten oder der ersten beiden Stufen in dem Verseifungsprocess; der darauf folgende steile Abfall deutet auf das Vorwiegen des Zerfalls der Monoglyceride hin.

Bei dem Versuche 7 — Tabelle 7 — fand die Verseifung äusserst rasch statt, (wie aus den Säurezahlen zu ersehen ist) sodass man beinahe die Giltigkeit der alten Anschauungsweise hieraus erschliessen könnte, wenn nicht im Anfange eine hohe Acetylzahl erhalten worden wäre.

Um so überzeugender ist Versuch 8 — Tabelle 8 — wo das zickzackartige Auf- und Ab-Steigen der Acetylzahlen den Wettstreit der einzelnen Phasen deutlich zeigt.

In Versuch 9 — Tabelle 9 — zeigt die abnorme hohe Verseifungszahl der Probe 6 einen beträchtlichen Gehalt an Anhydriden an.

Der Unterschied zwischen den Versuchen 10A und 10B bestand darin, dass in 10A rasch verseift wurde, während in 10B die Verseifung dadurch verlangsamt wurde, dass die erforderliche Menge an Natronlauge in 3 Portionen zugesetzt wurde, derart, dass mit dem Zusatze einer frischen Menge gewartet wurde, bis die vorherige Quantität aufgebraucht war. Dementsprechend zeigt auch der letzte Versuch die Stufenleiter mit grösserer Schärfe, als der vorausgehende.

¹⁾ Dasselbe gilt auch für Tabelle 4.

Der fast absolute Parallelismus zwischen dem Verlaufe der Acetylzahlen und den Verseifungszahlen bringt die schönste Bestätigung des den Resultaten zu Grunde liegenden Gesetzes. Trägt man die Zahlenreihen graphisch in ein Netz auf, so erkennt man dies sofort bei auch nur oberflächlicher Betrachtung. Weniger frappant — aber nichts destoweniger in gleicher Weise überzeugend — sind die Zahlenreihen für die unlöslichen Fettsäuren (Hehner-Zahlen), weil sie ein sehr viel kleineres Intervall bedecken. Natürlicher Weise zeigen die Hehner-Zahlen den umgekehrten Verlauf der beiden vorangehenden Zahlen, sie stellen das Spiegelbild derselben dar und beweisen daher dieselbe Gesetzmässigkeit.

Es kann hiernach nicht mehr bezweifelt werden, dass die Verseifung der Glyceride stufenweise erfolgt und somit nicht, wie bis vor Kurzem angenommen wurde, eine tetramolekulare Reaction darstellt, sondern als bimolekulare Reaction anzusehen ist.

Wegen der Schwierigkeit, kleine Glycerinmengen mit Genauigkeit zu bestimmen, sah ich davon ab, das oben Bewiesene noch fernerhin durch die Procentzahlen an Glycerin zu stützen.

Bei der Ausführung der beschriebenen Versuche wurde ich von meinen Assistenten, den HHrn. C. D. Robertshaw und J. E. Read, aufs Eifrigste unterstützt.

Tabelle 1.
Verseifung von Talg mittels caustischer Soda.

Partiell verseiftes Fett	Acetyliertes Product				Verseifungszahl
	Säurezahl	Acetylzahl mittels		Hehner-Zahl	
		Destillation	Filtration		
1	12.2	17.1	—	94.4	207.9
2	12.8	24.3	—	94.7	210.2
3	20.9	18.9	—	94.9	206.6
4	31.4	9.7	—	95.8	203.1
5	45.4	15.3	—	96.0	208.15
6	77.9	11.2	—	97.0	206.7
7	105.8	52.03	—	—	237.65
8	126.8	65.6	58.9	—	252.5
9	145.3	78.9	68.9	—	269.0
10	152.4	61.8	56.1	—	252.7
Fettsäuren, erhalten mittels alkoholischem Kali, acetyliert	—	8.8	6.7	99.5	212.8
Ursprünglicher Talg, die flüchtigen Fettsäuren berechnet als Acetylzahl	11.7	4.8	6.0	95.8	197.0

Tabelle 2.
Verseifung von Talg mittels Kalk.

Partiell verseiftes Fett	Säure- zahl	Acetyliertes Product			
		Acetylzahl mittels		Hehner- Zahl	Ver- seifungs- zahl
		Destillation	Filtration		
1	20.6	12.3	13.9	93.3	210.05
2	40.9	24.3	22.3	93.5	215.3
3	79.0	15.8	16.6	93.5	214.6
4	46.1	—	15.7	94.5	212.3
5	50.98	29.0	27.9	93.87	221.4
6	59.6	—	28.0	93.6	223.75
7	114.2	29.0	—	94.97	216.5
8	122.05	23.8	27.2	95.5	226.7
9	110.9	40.6	42.0	93.8	239.35
10	128.4	22.1	—	95.57	218.7
Fettsäuren, erhalten mittels alkoholischem Kali, acetyliert	—	8.8	6.7	99.5	212.8
Ursprünglicher Talg, die flüchtigen Fettsäuren be- rechnet als Acetylzahl	11.7	4.8	6.0	95.8	197.0

Tabelle 3.
Verseifung von Cottonöl mittels caustischer Soda.

Partiell verseiftes Oel	Säure- zahl	Acetyliertes Product			
		Acetylzahl mittels		Hehner- Zahl	Ver- seifungs- zahl
		Destillation	Filtration		
Ursprüngliches Oel, acetyliert	—	19.8	20.3	—	—
1	0.37	11.8	15.8	94.48	205.8
2	1.46	13.65	13.98	94.25	205.3
3	3.85	13.6	13.9	93.96	205.9
4	5.21	20.1	20.2	93.33	217.3
5	8.4	—	35.2	89.91	223.4
6	12.33	19.58	21.55	94.91	212.95
7	14.5	—	25.1	93.59	212.2
8	17.51	18.1	—	94.1	211.7
9	19.41	20.7	18.3	95.56	212.5
10	27.9	—	33.9	90.72	231.6
11	36.3	—	33.2 (?)	87.17	277.1
12	70.7	—	46.08	90.7	238.4
13	136.0	42.5	43.1	95.42	236.15
14	150.7	40.3	43.3	97.47	241.05
15	161.2	37.0	38.3	97.87	235.7
Fettsäuren, erhalten mittels alkoholischem Kali, acetyliert	200.7	20.88	24.9	—	222.2
Ursprüngliches Oel, die flüchtigen Fettsäuren be- rechnet als Acetylzahl	0.3	2.0	2.1	96.22	194.3

Tabelle 4.
Verseifung von Cottonöl mittels caustischer Soda.

	Säure- zahl	Acetyliertes Product			
		Acetylzahl mittels		Hehner- Zahl	Ver- seifungs- zahl
		Destillation	Filtration		
Ursprüngliches Oel, acetyliert	—	19.8	20.3	—	231.3
Partiell verseiftes Oel					
1	27.6	10.95	11.31	—	204.6
2	115.7	12.12	10.06	—	209.1
3	126.1	18.55	17.49	—	213.9
4	182.2	18.93	18.14	—	218.2
5	192.7	22.84	23.91	—	222.6
6	199.3	11.61	10.7	—	212.4

Tabelle 5.
Verseifung von Cottonöl mittels Kalk.

	Säure- zahl	Acetyliertes Product			
		Acetylzahl mittels		Hehner- Zahl	Ver- seifungs- zahl
		Destillation	Filtration		
Ursprüngliches Oel, acetyliert	—	—	11.7	93.5	—
Partiell verseiftes Oel					
1	0.7	16.4	15.2	93.8	207.4
2	4.9	31.8	35.0	91.01	223.4
3	28.6	—	39.4	91.65	225.4
4	31.6	39.5	38.7	92.11	227.0
5	38.5	29.11	29.53	92.77	221.5
6 a	{27.8	31.0	28.5	93.09	220.7}
6 b	{45.9	37.2	38.2	93.04	227.2}
7	97.8	21.1	23.3	94.60	216.3
8	173.4	39.7	40.5	96.35	236.8
9	195.4	34.74	34.8	97.98	232.5
Fettsäuren, erhalten mittels alkoholischem Kali, acetyliert	199.45	14.5	13.8	99.4	216.4

Tabelle 6.
Verseifung von Cottonöl mittels Kalk.

	Acetyliertes Product				
	Säure- zahl	Acetylzahl mittels		Hehner- Zahl	Ver- seifungs- zahl
		Destillation	Filtration		
Ursprüngliches Oel, acetyliert	0.0	—	11.7	93.5	—
Partiell verseiftes Oel					
1	0.5	—	14.9	94.5	206.3
2	0.6	—	20.0	92.84	209.2
3	16.0	—	43.15	92.0	230.1
4	17.6	—	59.2	89.1	240.0
5	19.9	—	28.3	92.35	215.3
6	53.4	—	24.9	93.8	214.8
7	73.2	—	32.4	93.6	223.4
Fettsäuren, erhalten mittels alkoholischem Kali, acetyliert	199.45	14.5	13.8	99.4	216.4

Tabelle 7.
Verseifung von Talg mittels caustischer Soda.

	Acetyliertes Product				
	Säure- zahl	Acetylzahl mittels		Hehner- Zahl	Ver- seifungs- zahl
		Destillation	Filtration		
Ursprünglicher Talg, acetyliert		6.1	6.1	94.79	200.5
Partiell verseifter Talg					
1	3.9	5.6	5.4	95.23	201.9
2	15.4	11.3	10.4	95.09	206.5
3	26.84	4.9	5.3	95.82	202.5
4	42.9	6.5	6.4	96.36	204.2
5	113.36	4.8	4.6	97.60	205.2
6	157.75	5.4	5.4	98.55	205.5
7	188.8	4.1	4.3	99.07	208.2
8	193.5	3.9	3.5	99.46	208.7
9	197.69	4.05	2.9	99.51	207.9
Fettsäuren, erhalten mittels alkoholischem Kali, acetyliert	203.26	3.45	3.2	—	—
Ursprünglicher Talg, die flüchtigen Fettsäuren be- rechnet als Acetylzahl	—	1.4	1.7	95.51	196.2

Tabelle 8.
Verseifung von Talg mittels Kalk.

	Acetyliertes Product				
	Säure- zahl	Acetylzahl mittels		Hehner- Zahl	Ver- seifungs- zahl
		Destillation	Filtration		
Ursprünglicher Talg, acetyliert		6.1	6.1	94.79	200.5
Partiell verseifter Talg					
1	3.7	8.8	8.1	94.75	204.75
2	7.7	10.2	9.7	94.40	204.4
3	9.3	17.1	18.3	92.51	213.9
4	10.4	17.3	15.8	93.43	213.1
5	19.2	20.3	23.5	92.68	222.5
6	26.7	14.6	15.1	94.42	212.0
7	33.9	26.2	27.1	93.77	220.8
8	55.4	17.5	18.8	94.61	215.5
9	62.5	19.6	22.8	94.61	218.0
10	85.05	17.1	19.2	95.27	218.0
11	110.8	20.4	20.56	95.04	218.0
12	132.9	14.4	14.5	95.62	215.4
13	184.7	11.7	12.5	96.66	216.5
Fettsäuren, erhalten mittels alkoholischem Kali, acetyliert	203.26	3.45	3.02	—	—
Ursprünglicher Talg, die flüchtigen Fettsäuren be- rechnet als Acetylzahl	—	1.4	1.7	95.51	196.2

Tabelle 9.
Verseifung von Cottonöl mittels caustischer Soda.

Partiell verseiftes Oel	Acetyliertes Product				
	Säure- zahl	Acetylzahl mittels		Hehner- Zahl	Ver- seifungs- zahl
		Destillation	Filtration		
1	0.44	9.64	10.84	93.83	202.75
2	1.37	13.47	11.6	93.52	201.8
3	9.74	11.8	11.97	94.48	204.18
4	73.59	11.7	11.68	96.45	206.66
5	161.68	17.46	15.1	98.07	213.4
6	191.59	17.9	18.29	99.35	220.6
7	198.30	12.0	12.0	99.12	211.1
Fettsäuren, erhalten mittels alkoholischem Kali, acetyliert	203.2	14.27	14.6	99.99	215.7



Tabelle 10A.
Verseifung von Cottonöl mittels caustischer Soda.

	Acetyliertes Product				Ver- seifungs- zahl
	Säure- zahl	Acetylzahl mittels		Hehner- Zahl	
		Destillation	Filtration		
Ursprüngliches Oel, acetyliert	—	15.8	—	—	—
Partiell verseiftes Oel					
1	5.5	—	20.3	93.2	210.35
2	27.0	—	20.65	93.3	210.45
3	44.5	—	22.5	93.3	213.1
4	68.0	20.0	22.95	93.5	211.7
5	106.1	16.2	16.8	94.1	209.3
6	127.3	19.5	19.4	94.4	214.3
7	142.9	—	22.0	95.5	215.1
8	153.9	—	21.2	96.2	214.2
9	161.8	16.5	17.6	96.55	212.9
10	164.1	—	25.9	96.7	215.9
11	163.0	17.8	—	95.4	221.4
12	168.8	20.8	—	95.25	224.0
13	175.7	23.7	—	94.8	226.9
Fettsäuren, erhalten mittels alkoholischen Kali, acetyliert	201.2	17.9	—	—	—
Ursprüngliches Oel, die flüchtigen Fettsäuren berechnet als Acetylzahl	0.46	0.99	1.0	96.15	192.55

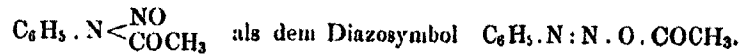
Tabelle 10B.
Verseifung von Cottonöl mittels caustischer Soda.

	Acetyliertes Product				Ver- seifungs- zahl
	Säure- zahl	Acetylzahl mittels		Hehner- Zahl	
		Destillation	Filtration		
Ursprüngliches Oel, acetyliert	—	15.8	—	—	—
Partiell verseiftes Oel					
1	1.63	14.15	—	—	—
2	3.4	25.9	—	—	221.7
3	18.4	27.3	—	—	226.7
4	39.7	21.6	—	—	232.85
5	45.3	29.8	30.1	—	222.65
6	57.0	29.5	—	—	231.4
7	71.8	25.0	—	—	225.3
8	95.5	20.8	—	—	223.8
9	108.2	25.85	—	—	235.0
10	113.7	22.4	—	—	221.2
11	161.0	21.7	—	—	219.9

10. Eug. Bamberger und Jens Müller: Zur Kenntniss der Nitrosamine methylirter Nitraniline.

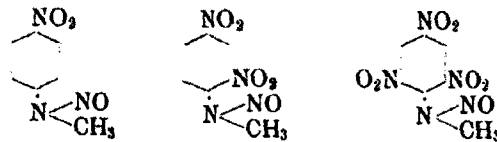
(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die nachfolgend mitgetheilten Versuche sind eine Fortsetzung früherer¹⁾ Studien über das Nitrosoacetanilid und ähnliche acylirte Nitrosamine. Wie man sich erinnert, zeigen diese Körper in den verschiedensten Beziehungen den Charakter echter Diazoverbindungen; ihr Verhalten entspricht im Grossen und Ganzen weniger der üblichen Nitrosaminformel

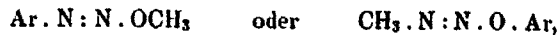


Das Nachfolgende enthält die Antwort auf die Frage, ob das diazoähnliche Verhalten, welches bei den nitrosirten Säureaniliden auf der Atomcombination $\text{Ar} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{Ac} \end{array}$ beruht, auch solchen Nitrosaminen eigenthümlich ist, in welchen das nitrosirte Stickstoffatom nicht mit einer Acylgruppe, sondern mit einem negativ substituirten Arylradical verbunden ist.

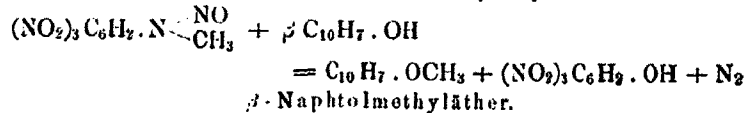
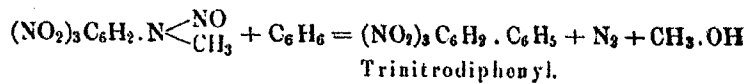
Als Versuchsobjecte dienten die drei, nach den unten beschriebenen Methoden leicht zugänglichen Nitrosamine:



Nach den beim Nitrosoacetanilid gemachten Erfahrungen war mit der Möglichkeit zu rechnen, dass diese Nitrokörper im Sinne der Formeln:



d. h. entweder nach Art eines Diazoaryls oder nach Art des Diazo-methans zu reagiren vermögen; es war beispielsweise festzustellen, ob die in den Gleichungen:



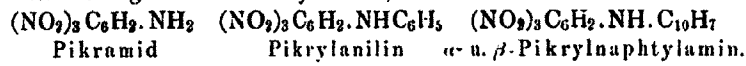
ausgedrückten Vorgänge realisirbar sind.

¹⁾ Diese Berichte 30, 366.

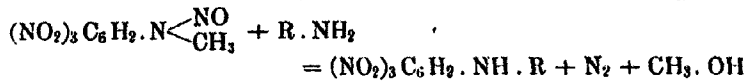
Der Versuch ergab, dass weder das Eine noch das Andere der Fall ist. Keines von den genannten Nitrosaminen ist befähigt, β -Naphthol zu methyliren oder Benzol in Nitroderivate des Diphenyls überzuführen; keines vermag ferner, mit Phenolaten unter den üblichen Bedingungen Azofarbstoffe zu erzeugen.

Der Charakter der nitrophenylirten Methylnitrosamine ist also durchaus verschieden¹⁾ von demjenigen nitrosirter Säureanilide. Fielen unsere Versuche mithin negativ aus in Bezug auf die daran geknüpften Erwartungen, so ergaben sie doch in anderer Richtung ein positives Resultat, welches uns der Mittheilung werth erscheint: sie belehrten uns, dass das Pikrylmethylnitrosamin, $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix})$,

hinsichtlich der Austauschbarkeit der Seitenkette $(\text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix})$, durchaus dem Pikrylchlorid an die Seite zu stellen ist; die Haftintensität dieser complicirten Atomgruppe ist durch den Einfluss der drei im gleichen Molekül befindlichen Nitroradicalen so stark abgeschwächt, dass sie ähnliche Functionen besitzt wie das Halogenatom in Säurehaloiden. So haben wir beobachtet, dass Pikrylmethylnitrosamin auffallend leicht mit Ammoniak, Anilin, α - und β -Naphthylamin in Reaction tritt und mit diesen Basen die nämlichen Umsetzungsproducte erzeugt wie das Pikrylchlorid, nämlich:

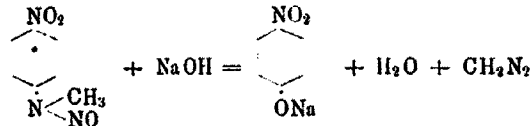


Da bei diesen Processen in keinem Fall die Bildung von Diazomethan wahrzunehmen war, sind dieselben durch die Gleichung:



wiederzugeben.

¹⁾ Nach Noelting (Privatmittheilung) wird p -Nitrophenylmethylnitrosamin durch Alkalien im Nitrophenol und Diazomethan zerlegt. Dies ist indess kein Zeichen diazoähnlichen Verhaltens, sondern beweist nur, dass die Bindefestigkeit der Atomgruppe $(\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO} \end{smallmatrix})$ durch das paraständige Nitroradical abgeschwächt wird. Der von Noelting beobachtete, sehr interessante Process:

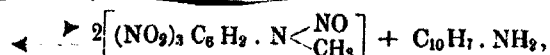
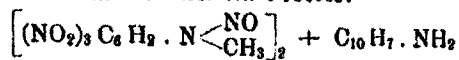


ist ein Seitenstück zu der bekannten Umsetzung, welche α - und p -Nitrochlorbenzol durch Alkalien erleiden und erlaubt keine Rückschlüsse auf die Structur der methylirten Seitenkette. Das zunächst abgelöste Nitrosamin $\text{CH}_3.\text{NH}.\text{NO}$ — nicht existenzfähig — zerfällt in Wasser und Diazomethan.

In einzelnen Fällen konnte der Nachweis geführt werden, dass die aufeinander reagierenden Moleküle unter bestimmten Umständen zunächst additionell zusammentreten. α -Naphthylamin vereinigt sich unter gewissen Konzentrationsverhältnissen mit Pikrylmethylnitrosamin zu einem intensiv gefärbten und prächtig krystallisirenden Körper von der Formel



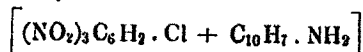
welcher sich ausserordentlich leicht — bei lang andauernder Berührung mit Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur — im Pikrylnaphthylamin umwandelt. Das Additionsproduct — offenbar zur Klasse der »Krystallstrukturverbindungen« gehörig — wird durch indifferente Solventien, je nach der Natur oder der Concentration derselben, mehr oder minder weitgehend in die Generatoren zerlegt; es handelt sich also um einen reversiblen Process:



welcher es begreiflich erscheinen lässt, dass die Lösungen der tief dunkelbraunen Krystalle in verschiedenen organischen Solventien auffallend hell gefärbt sind und dass kryoskopische und ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen das Dreifache des theoretischen Werthes ergeben.

Auch β -Naphthylamin vereinigt sich mit Pikrylmethylnitrosamin zu einem äusserst rasch in Pikryl- β -naphthylamin übergehenden Anlagerungsproduct, welches — obwohl nicht in Substanz isolirt — an den vorübergehend auftretenden Farbenercheinungen erkennbar ist, welche der Ausscheidung der Pikrylnaphthylaminkrystalle voraufgehen.

Die oben erwähnte Analogie im Verhalten des Pikrylmethylnitrosamins und des Pikrylchlorids veranlasste uns, die schon länger bekannte Reaction der Letzteren gegenüber α -Naphthylamin einer Revision zu unterwerfen mit Rücksicht auf die Möglichkeit, auch hier einer unter bestimmten Konzentrationsverhältnissen zunächst sich bildenden Additionsverbindung zu begegnen. Trotz der Angabe von Mertens¹⁾, »dass Pikrylchlorid selbstverständlich keine Doppelverbindungen mit Basen giebt«, ist unsere Erwartung nicht getäuscht worden, denn wir erhielten ein prachtvoll krystallisirendes, intensiv gefärbtes Associationsproduct



von freilich sehr labilem Charakter, welches ungemein leicht — in Berührung mit organischen Solventien besonders rasch — in Pikryl-

¹⁾ Diese Berichte 11, 845.

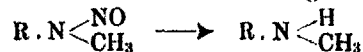
naphtylamin (und salzsaures α -Naphtylamin) übergeht. Diese Umwandlung vollzieht sich auch an den trocknen Krystallen, schnell beim Erhitzen, langsam bei gewöhnlicher Temperatur.

Auch dem (lange bekannten) Uebergang des Pikrylchlorids in Pikryl- β -naphtylamin und Pikrylanilin geht offenbar (unter gewissen Umständen) die Bildung von Associationsproducten voran, wie man wohl aus den intermediär auftretenden Farbenercheinungen entnehmen darf, welche beim Zusammentreffen des Pikrylchlorids mit den betreffenden Basen beobachtet werden können.

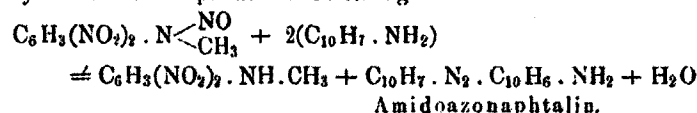
Die geringe Haftfestigkeit der nitrosirten Methylamidogruppe ($\text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$) im Pikrylmethylnitrosamin, durch welche die Aehnlichkeit dieses Körpers mit dem Pikrylchlorid bedingt ist, muss man dem Einfluss aller drei im Pikrylradical enthaltenen Nitrogruppen zuschreiben. Die mono- und di-nitrierten Analoga



verhalten sich wesentlich anders. Unter denselben Umständen, unter welchen sich das Pikrylmethylnitrosamin — die gesammte Gruppe $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ einbüßend — in pikrylirte Aminbasen verwandelt, findet bei den minder weitgehend nitrierten Nitrosaminen lediglich Denitrosirung statt:

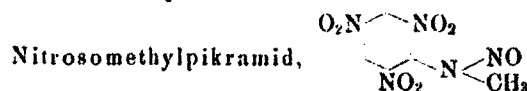


Die Einwirkung z. B. von α -Naphtylamin auf Dinitrophenylmethylnitrosamin entspricht der Gleichung:



Analog verhält sich das mononitrierte Phenylmethylnitrosamin, nur bedarf es hier zur Erzielung der entsprechenden Umsetzung etwas höherer Temperatur. Pikrylmethylnitrosamin lässt sich durch Erhitzen (der trocknen Krystalle) zu Methylpikramid denitrosiren.

Experimenteller Theil.



Man leitet in eine durch Auflösen in 100 ccm warmem Eisessig und nachfolgende Abkühlung auf Zimmertemperatur hergestellte Sus-

pension von Methylpikramid¹⁾ unter fortwährendem Schütteln einen kräftigen Strom salpetriger Säure ein, wobei die Krystalle allmählich in Lösung gehen; die unter Wasserkühlung vorzunehmende Operation ist als beendet zu betrachten, sobald die zum Schluss mit den gelben Nadeln des theilweise auskrystallisirenden Nitrosamins durchsetzte Flüssigkeit tief smaragdgrün gefärbt ist. Unfiltrirt in das drei- bis vierfache Volum Wasser gegossen, scheidet dieselbe den in der Ueberschrift bezeichneten Körper zunächst als milchige Trübung, bald aber als schwefelgelben, krystallinischen Niederschlag in theoretischer Ausbeute ab. Einmal aus heissem Alkohol krystallisirt, ist derselbe analysenrein.

Hellgelbe, glänzende, rhombische Blättchen oder feine Nadeln vom Schmp. 106.5⁰; in Aceton, Eisessig, Benzol leicht, in kaltem Chloroform mässig, in warmem reichlich, in Aethyl- und Amyl-Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze ziemlich leicht, schwierig in Aether und fast garnicht in Ligroin löslich.

0.1358 g Sbst.: 0.1566 g CO₂, 0.0257 g H₂O. — 0.1557 g Sbst.: 37.2 ccm N (21⁰, 721 mm.).

C₇H₇N₃O₇. Ber. C 31.00, H 1.84, N 25.83.

Gef. » 31.45, » 2.10, » 25.72.

Die farblose Lösung des Nitrosamins in concentrirter Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser gelb. Aetzlauge (ebenso Methylamin und Ammoniak) färbt die alkoholische Lösung blutroth²⁾; die gleiche Erscheinung tritt auch in wässriger Lösung auf, zunächst schwach, allmählich intensiver. Kochende methylalkoholische Kalilauge (oder Natriummethylatlösung) spaltet kein Diazomethan ab (Unterschied vom *p*-Nitromethylanilinnitrosamin). Zweitägige Digestion mit siedendem, natriumtrocknem Benzol liess das Nitrosamin bis auf die Bildung minimaler Mengen von Zersetzungsproducten unverändert; Entstehung von Trinitrodiphenyl war nicht nachweisbar (vergl. die Einleitung).

Einwirkung von α-Naphtylamin auf Pikrylmethylnitrosamin.



und C₆H₂(NO₂)₃ · NH · C₁₀H₇.

Eine lauwarme Lösung von 10 g Nitrosamin (2 Mol.) in 250 ccm Alkohol wird unter Rühren in eine solche von 2.6 g α-Naphtylamin (1 Mol.) in 12 ccm Alkohol gegossen. Aus der tiefdunklen Mischung beginnt das Associationsproduct (2 Mol. Nitrosamin + 1 Mol. Naphtyl-

¹⁾ van Romburgh, diese Berichte 16, 2674.

²⁾ Vergl. analoge Beobachtungen, welche V. Meyer, Lobry de Bruyn, sowie Hantzsch und Kiesel (diese Berichte 32, 3137) an Polynitrokörpern machten.

amin) fast momentan in Gestalt mattglänzender, tief dunkelbrauner Nadeln auszukristallisiren. Man lässt noch kurze Zeit unter Wasserkühlung stehen, saugt dann den Niederschlag ab und wäscht zwei Mal mit Alkohol nach. Ein derartig hergestelltes Präparat (9.2 g) ist ohne Weiteres analysenrein; es schmilzt unter Zersetzung bei 120.5—121°. Aus der Mutterlauge scheidet sich zunächst noch eine Parthie des nämlichen Körpers ab, bald aber beginnen auf den dunklen Nadeln desselben die glänzend rothen des rasch entstehenden Pikryl- α -naphthylamins sichtbar zu werden.

Nimmt man die Combination in Benzol vor, welches das Nitrosamin reichlicher löst und daher concentrirter zur Verwendung gelangen kann, so ist die Ausbeute an dem Additionsproduct ein wenig höher; es erscheint alsdann in platten, fast schwarzen, stahlglänzenden Nadeln.

In Aceton ist es spielend, in Eisessig leicht, in Chloroform und Benzol in der Kälte mässig, in der Wärme stark, in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol und in Aether schwer und in Ligroin garnicht löslich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blass olivgrün und wird auf Wasserzusatz dunkel kirschroth.

0.2063 g Sbst.: 0.3195 g CO₂, 0.0565 g H₂O. — 0.1810 g Sbst.: 0.2787 g CO₂, 0.0487 g H₂O. — 0.1339 g Sbst.: 27.9 ccm N (22°, 752 mm).

C₂₁H₁₉N₁₁O₁₄. Ber. C 42.04, H 2.77, N 22.48.
Gef. » 42.23, 41.99, » 3.04, 2.99, » 22.36.

Die von Hrn. Russ ausgeführten, kryoskopischen und ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, dass das Additionsproduct durch (hinreichende Mengen von) Benzol vollständig dissociirt wird:

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung:

Benzol	Substanz	Gefrierdepression	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
9.09 g	0.1584 g	0.374°	933	685

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung:

Benzol	Substanz	Siedeerhöhung	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
12.63 g	0.2128 g	0.172°	261	685

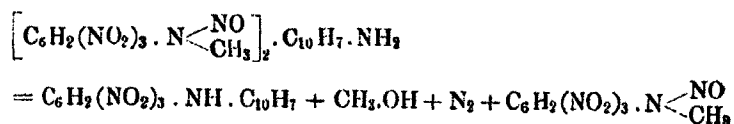
Löst man das Additionsproduct in viel Eisessig (z. B. 1 g in 40 ccm), so fällt bei nachherigem Verdünnen mit Wasser die eine Componente, Pikrylmethylnitrosamin, als weisser ¹⁾, krystallinischer Niederschlag aus; bei stärkerer Concentration ist die Erscheinung zunächst zwar die gleiche, bald aber beginnen sich aus der emulsionsartig trüben Flüssigkeit die braunschwarzen Nadeln des ursprünglichen Körpers abzusetzen. Aehnliche Dissociationsphänomene spielen

¹⁾ In Folge der feinen Vertheilung. Auch ein Präparat von reinem Nitrosamin fiel rein weiss aus, als seine eisessigsaure Lösung mit Wasser verdünnt wurde.

sich in Aceton und in Alkohol ab, nur scheint hier die Rückbildung (Association) unter allen Umständen nach kurzer Zeit zu erfolgen; man kann dieselbe verhindern, wenn man statt Wasser verdünnte Salzsäure benutzt.

Während man das Anlagerungsproduct aus heissem Benzol unbedenklich krystallisiren kann, gelingen derartige Versuche bei Anwendung von Holzgeist oder Aethylalkohol nur im Reagensglas; im grösseren Maassstab ausgeführte Operationen zeigen, dass die Umwandlung in Pikryl- α -naphtylamin bald beginnt und nach kurzem Kochen vollendet ist. Erwärmt man die alkoholische Lösung von α -Naphtylamin und Pikrylmethylnitrosamin, so schlägt die anfänglich dunkle Farbe bald in Roth um und an Stelle der Associationsverbindung krystallisirt das in Alkohol äusserst schwer lösliche Pikrylnaphtylamin aus. Die Bildung des Letzteren findet sogar statt, wenn man die Nadeln des Additionsproducts in Alkohol suspendirt und bei Zimmertemperatur sich selbst überlässt; bei einem solchen Versuch konnten bereits nach viertägigem Stehen zahlreiche rothe Kryställchen bemerkt werden; nach 14 Tagen waren dieselben vorherrschend.

Bei diesem Process wird kein Diazomethan abgespalten — gleichviel, ob man ihn durch Kochen mit trockenem Aether unter Rückfluss¹⁾ oder im Druckrohr oder unter Anwendung kochenden, absoluten Alkohols vollzieht; auch beim Erhitzen der Krystalle des Associationsproductes bis über den Zersetzungspunkt (im Paraffinbad) tritt kein Diazomethan auf; die Reaction ist daher durch die Gleichung



auszudrücken.

Das Pikryl- α -naphtylamin ist auf andere Weise, nämlich aus Pikrylchlorid und Naphtylamin bereits von Turpin²⁾ erhalten worden; wir identificirten unser Präparat mit einem auf diesem Wege vergleichshalber hergestellten und führten zum Ueberfluss noch die folgenden Analysen aus:

0.1816 g Subst.: 0.3629 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.1435 g Subst.: 21.3 ccm N (22.5°, 720 mm).

C₁₀H₁₀N₄O₆. Ber. C 54.24, H 2.82, N 15.82.
Gef. » 54.50, » 3.36, » 15.81.

¹⁾ Mit Aether unter gewöhnlichem Druck gekocht, wird übrigens das Additionsproduct (nach zweistündiger Einwirkung) gar nicht verändert.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 1891 (I), 714 u. ff.

Einwirkung von β -Naphthylamin auf Pikrylmethylnitrosamin.

Vermischt man die alkoholischen Lösungen beider bei Zimmertemperatur, so tritt eine dunkelbraune Farbe auf — offenbar ein Anzeichen der Bildung eines Associationsproducts; Ausscheidung des Letzteren erfolgt jedoch nicht. Allmählich nimmt die Farbe der Flüssigkeit einen rothen Ton an, und es fällt ein ziegelrother Körper aus, bisweilen von helleren, orangegelben Parthieen durchsetzt. In der Wärme und mit concentrirteren Lösungen ausgeführt, findet die Reaction in wenigen Augenblicken statt. Die sich abscheidende Substanz ist das bisher unbekannte Pikryl- β -naphthylamin, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$; es erwies sich identisch mit einem Präparat, welches wir aus β -Naphthylamin (2 Mol.) und Pikrylchlorid (1 Mol.) auf folgende Weise herstellten:

Alkoholische Lösungen beider wurden bei gelinder Wärme vereinigt; die momentan tief dunkel werdende offenbar ein Additionsproduct enthaltende, Flüssigkeit färbt sich alsbald roth und scheidet gleichzeitig das Pikrylnaphthylamin noch in der Hitze als ziegelrothen Krystallbrei aus, welcher in den üblichen organischen Solventien in der Kälte ziemlich schwierig, in Alkohol und Ligroin selbst bei Siedetemperatur sehr wenig löslich ist. Aus erkaltendem Eisessig erhält man prachtvoll diamantglänzende, korallenrothe Prismen mit metallischem Oberflächenschimmer. Schmp. 233—233.5°.

0.1258 g Sbst.: 0.2506 g CO_2 , 0.0332 g H_2O .

$C_{16}H_{10}N_4O_6$. Ber. C 54.24, H 2.82.

Gef. » 54.33, » 3.46.

Pikryl- β -naphthylamin bildet zwei (gleichschmelzende) Modificationen, eine ziegelroth und eine orangegelb gefärbte; in der Regel erhält man Mischungen beider, deren Farbe je nach dem Vorherrschen der einen oder anderen verschieden ist. Die gelbe kann man meist rein erhalten, wenn man die aus Eisessig anschiessenden Krystalle mit wenig Eisessig auskocht oder die warme Eisessiglösung mit Wasser anspritzt, bis sie sich stark trübt.

Für die Isolirung der rothen Form ist ein unbedingt zuverlässiger Weg nicht gefunden worden; ihre Bildung scheint durch niedrigere Temperatur begünstigt zu werden, wenigstens entstand sie ganz überwiegend, als Lösungen in Aceton oder Nitrobenzol bei Zimmertemperatur mit wenig Alkohol versetzt wurden; derartige Präparate liessen nur unter dem Mikroskop eine Beimischung gelber Parthien erkennen; operirte man dagegen in der Wärme, so entstanden hauptsächlich die letzteren. Damit ist auch der Weg gewiesen, die gelbe Modification (wenigstens partiell) in die rothe umzuwandeln.

Einwirkung von Ammoniak auf Pikrylmethylnitrosamin.

Versetzt man eine warme alkoholische Lösung von 2.75 g Nitrosamin mit 5 ccm starkem Ammoniak (spec. Gew. 0.916), so färbt sie sich tief dunkelroth, erhitzt sich bis zum Sieden und beginnt noch vor dem Erkalten Pikramid, $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$, abzuscheiden. Dasselbe wurde durch Vergleich mit einem Sammlungspräparat und durch die folgenden Stickstoffbestimmungen indentificirt:

0.1012 g Sbst.: 23.35 ccm N (21.5°, 718 mm). — 0.0803 g Sbst.: 18.70 ccm N (22°, 718 mm).

$C_6H_4N_4O_6$. Ber. N 24.56. Gef. 24.67, 24.85.

Beiläufig sei erwähnt, dass mehrere, unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel und Temperaturen ausgeführte Versuche, das Pikramid mittels »Salpetrigsäureanhydrid« oder Amylnitrit in eine Diazoverbindung überzuführen, resultatlos verliefen. Einwirkung des salpetrigsauren Gases fand nur statt, als dasselbe auf die Eisessiglösung des Amide reagierte; es entstand aber lediglich Pikrinsäure. Wir erwähnen dies mit Rücksicht auf die Erfahrungen von V. Meyer und Stuber¹⁾, welche mit Salpetrigester selbst bei 160° keine Wechselwirkung erzielten.

Einwirkung von Anilin auf Pikrylmethylnitrosamin.

Alkoholische Lösungen beider Körper färben sich beim Mischen momentan intensiv roth und nach einiger Zeit krystallisirt Pikrylanilin, $C_6H_2(NO_2)_3.NH.C_6H_5$, in orangerothen, federbartartig gerippten Nadeln aus, identisch mit einem nach Clemm aus Pikrylchlorid von uns hergestelltem Vergleichspräparat. Clemm²⁾ giebt den Schmelzpunkt zu 175° an, wir fanden ihn bei 178—179°; unser Präparat war auch nicht scharlachroth, sondern rein orange. Nach den beim Pikryl- β -naphtylamin gemachten Beobachtungen (s. oben) nahe, dass zwei verschieden gefärbte Modificationen des Pikrylanilins liegt übrigens die Vermuthung existiren.

Einwirkung erhöhter Temperatur auf Pikrylmethylnitrosamin.

Erwärmt man die Krystalle des Nitrosamins im Trockenschrank auf 70—80°, so verflüssigen sie sich allmählich; nach mehrtägigem Erhitzen sind sie zu einer honiggelben, syrupösen Masse zerflossen, welche in der Kälte erst im Verlauf einiger Wochen zu einem hellbraunen, harten, bonbonartigen Kuchen erstarrt, der sich als ein Ge-

¹⁾ Ann. d. Chem. 165. 187—188.

²⁾ Diese Berichte 8, 120.

misch von Methylpikramid, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot CH_3$, und unverändertem Ausgangsmaterial erwies. Da die Trennung beider durch Krystallisationsmittel Schwierigkeiten bereitete, benutzte man ihr verschiedenes Verhalten gegen β -Naphthylamin zur Identificirung. Ein Mol.-Gew. der Schmelze (als Methylpikramid in Rechnung gebracht) und ein Mol.-Gew. der Base wurden kurze Zeit in alkoholischer Lösung erwärmt; das noch vorhandene Pikrylmethylnitrosamin geht dabei fast augenblicklich in das schwerlösliche und sich alsbald abscheidende Pikryl- β -naphthylamin über, während sich das Methylpikramid mit dem Amin zu einem in heissem Alkohol leicht löslichen Associationsproduct vereinigt, welches aus der vom Pikrylnaphthylamin abfiltrirten Lösung beim Erkalten reichlich auskrystallisirt.

Das nämliche Associationsproduct von der Formel $[C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot CH_3 + \beta C_{10}H_7 \cdot NH_2]$ erhielten wir durch Vermischen einer heissen Lösung von 1.5 g Methylpikramid in 35 ccm Alkohol mit einer Lösung von 0.9 g Naphthylamin in 5 ccm Alkohol. Die braunrothe Flüssigkeit gesteht beim Erkalten zu einem Brei prächtig violetschimmernder, dunkelbrauner Nadeln, welche ohne Weiteres rein sind. Durch Eindunsten der Mutterlauge lässt sich eine weitere Parthie fast reinen Materials gewinnen. Schmp. 132.5—133°.

0.1739 g Sbst.: 0.3378 g CO_2 , 0.0561 g H_2O . — 0.1290 g Sbst.: 21.5 ccm N (16.5°, 728.5 mm).

$C_{17}H_{15}N_5O_6$. Ber. C 52.99, H 3.90, N 18.18.
Gef. » 52.97, » 3.58, » 18.60.

Pikrylchlorid- α -Naphthylamin, $C_6H_2(NO_2)_3Cl \cdot C_{10}H_7NH_2$.

Giesst man 40 ccm Alkohol, welche 1.2 g Pikrylchlorid (1 Mol.) enthalten, in eine Lösung von 2 g α -Naphthylamin (3 Mol.) in 10 ccm Alkohol bei Zimmertemperatur unter fleissigem Rühren ein, so färbt sich die Flüssigkeit sofort tief dunkel und erfüllt sich alsbald mit einem voluminösen Magma brauner Nadeln. Man saugt dieselben möglichst rasch ab, deckt zwei Mal mit Alkohol, drei Mal mit Wasser und trocknet im Exsiccator auf Thon. Ausbeute 1 g.

Combination bei höherer Temperatur oder in anderen Solventien (Benzol, Aether, Chloroform, Aceton) ist wegen allzu schneller Umwandlung des Anlagerungsproducts in Pikrylnaphthylamin oder wegen zu starken Lösungsvermögens dieser Agentien nicht ratsam; auch eiskalte, alkoholische Lösungen anzuwenden, empfiehlt sich nicht, weil dann die Verdünnung entsprechend grösser zu wählen ist. Wesentlich ist die Entfernung der organischen Solventien durch Auswaschen mit Wasser, da andernfalls das Präparat nach dem Trocknen mit einem weissen Anflug (vermuthlich salzsaures Naphthylamin wegen theilweisen Uebergangs in Pikrylnaphthylamin) bedeckt ist.

Pikrylchlorid- α -Naphthylamin bildet stark verfilzte, seidenglänzende, kupferartig rothbraune Nadeln, unter dem Mikroskop völlig homogen erscheinend und in Aether klar löslich. Taucht man es in ein Bad von 102° , so sintert es bei weiterem Erhitzen bei 110.5 — 111.5° zu einer hellrothgelben Masse zusammen und verbleibt in diesem Zustand bis gegen 180° , bei welcher Temperatur es unter Zersetzung zu schmelzen beginnt. Der rothe Schmelzrückstand enthält Pikrylnaphthylamin.

Chloroform löst spielend, Benzol und Eisessig sehr leicht, Aether, Holzgeist, Xylol leicht, kalter Alkohol und Amylalkohol ziemlich schwierig, Ligroin sehr wenig. Die Lösungen des Associationsproductes scheiden nach verhältnissmässig kurzer Zeit (die eisessigsäure meist erst nach einigem Stehen, die ätherische fast momentan) Niederschläge der Umwandlungsproducte (Pikrylnaphthylamin und event. salzsaures Naphthylamin) aus. In Wasser, von welchem das Präparat nicht aufgenommen wird, hält es sich längere Zeit unverändert.

An der Luft bedecken sich die braunen Krystalle erst nach längerem Liegen mit einer weissen, schimmelartigen Efflorescenz (wohl von salzsaurem Naphthylamin). Verdünnte Salzsäure zerlegt sofort in die Componenten.

Da bei den labilen Eigenschaften der Substanz Krystallisationsversuche ausgeschlossen waren, wurde sie direct analysirt.

0.1933 g Sbst.: 0.3485 g CO_2 , 0.0578 g H_2O . — 0.1086 g Sbst.: 14.6 ccm N (21° , 720.5 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_6\text{Cl}$. Ber. C 49.17, H 2.82, N 14.34.

Gef. » 49.17, » 3.32, » 14.56.

Trocken erhitzt, zersetzt sich das Associationsproduct entsprechend der übrigens nicht quantitativ controllirten Gleichung



in Pikryl- α -naphthylamin, Pikrylchlorid und Naphthylaminchlorhydrat.

0.3 g werden zwei Stunden lang in einem Strom trocknen Kohlendioxyds auf 120° erhitzt; unter Abspaltung von Salzsäure bedecken sich die bald roth werdenden Krystalle mit einem schimmelartigen Anflug von chlorwasserstoffsäurem Naphthylamin, welches bei weiterem (mehrständigem) Erwärmen auf 200° in die kälteren Theile des Erhitzungsgefässes sublimirt. Der erkaltete Kolbeninhalt — eine rothe, strahlig krystallinische Masse — erwies sich, nachdem das Pikrylchlorid und das Naphthylaminsalz durch Alkohol resp. Wasser entfernt waren, als Pikryl- α -naphthylamin. Dipikrylnaphthylamin, dessen Anwesenheit vermuthet wurde, konnte nicht aufgefunden werden. Uebrigens wurde durch besondere Versuche festgestellt, dass sich

dieser Körper beim Erhitzen einer Mischung von Pikrylchlorid und Pikrylnaphtylamin auf 210—215° nicht in merkbarer Menge bildet.



5 g Dinitromonomethylanilin, welches man — wie wir bei dieser Gelegenheit constatirten — direct aus Methylanilin durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure (Vol.-Gew. 1.05—1.15) herstellen kann¹⁾, wurden in 100 ccm warmem Eisessig gelöst; die erkaltete, mit ausgeschiedenem Dinitrokörper durchsetzte Flüssigkeit sättigte man mit einem kräftigen Strom salpetrigsauren Gases. Beim Eingiessen in viel Wasser erscheint das Nitrosamin zunächst als milchige Trübung; bei energischem Rühren aber ballt es sich zu blassgelben Krystallflocken zusammen, welche sofort²⁾ abgesaugt, gewaschen und auf Thon im Exsiccator getrocknet werden. Ausbeute 5.3 g. Wählt man grössere Concentration, so scheidet sich das Nitrosoprodukt schon während des Gaseinleitens in glänzenden Krystallen ab. Statt Eisessig kann man auch Chloroform als Lösungsmittel benutzen; in diesem Fall ist die mit salpetriger Säure gesättigte Flüssigkeit mit Soda durchzuschütteln. Man lasse das Chloroform alsdann in der Kälte abdunsten, da andernfalls Rückbildung des Dinitromethylanilins zu befürchten ist.

Das Nitrosamin wurde zur Reinigung in Chloroform gelöst, durch Ligroïn wieder gefällt und schliesslich unter Thierkohlezusatz aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es so in schwach gelblichen, fast weissen, platten Nadeln, deren nicht ganz scharfer Schmelzpunkt zwischen 83° und 84.5—85° liegt. Bei höherem Erhitzen tritt Zersetzung ein. Die Krystalle lösen sich spielend in Aceton, leicht in Chloroform, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Aethyl- und Amyl-Alkohol (leichter in der Wärme), mässig in Aether und äusserst wenig in Ligroïn.

0.1109 g Subst.: 25.05 ccm N (19°, 719 mm).

$C_7H_6N_4O_6$. Ber. N 24.77. Gef. N 24.51.

Man bewahre nur absolut reine Präparate längere Zeit auf, denn nur diese scheinen unbegrenzte Zeit haltbar zu sein; minder reine, lufttrockne Krystalle verwandelten sich allmählich in einem verschlossenen Präparatengläschen völlig in Dinitromethylanilin zurück; partielle Denitrosirung wurde auch beim Umkrystallisiren nicht ganz tadelloser Substanzproben aus Alkohol beobachtet.

¹⁾ Empfehlenswerther aber ist das Verfahren von Norton und Allen (diese Berichte 18, 1995).

²⁾ Längeres Stehen unter Wasser hat Rückbildung von Dinitromethylanilin zur Folge.

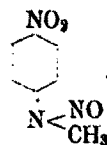
Kocht man das analysenreine Nitrosamin unter Feuchtigkeitsabschluss mehrere Tage mit trockenem Benzol, so findet zwar keine Bildung von dinitrirem Diphenyl statt (vgl. die Einleitung), wohl aber theilweiser Uebergang in Dinitromethylanilin.

Einwirkung von α -Naphthylamin auf Dinitrophenylmethylnitrosamin.



Die Lösung von 1 g Nitrosamin (1 Mol.) und 1.26 g Naphthylamin (2 Mol.) in 30 ccm Alkohol färbte sich, als sie 3–4 Stunden im Sieden erhalten wurde, allmählich dunkelbraunroth und hinterliess als Abdampfückstand eine harzdurchsetzte Krystallmasse, welche — in 45 ccm Alkohol aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur intensiven Violetfärbung versetzt — das Sulfat des Amidoazonaphthalins, stark vermischt mit Dinitromonomethylanilin, als bronceglänzenden Niederschlag ausschied. Nachdem derselbe mit Soda-lösung behandelt war, liessen sich die in der Ueberschrift formulirten Körper durch wiederholte Krystallisation aus Eisessig und Xylol unschwer trennen und mit Vergleichspräparaten identificiren.

Paranitrophenylmethylnitrosamin,



Diese nach Noelting's Angaben ¹⁾ durch Nitrirung von Nitroso-methylanilin leicht zu erhaltende Substanz erleidet auch bei stundenlangem Kochen ihrer Benzollösung keine merkbare Veränderung; β -Naphthol wird durch dieselbe nicht in den Methyläther verwandelt (vgl. die Einleitung).

Die Nitrosogruppe haftet sehr fest; zehnstündiges Kochen des Nitrosamins (4 g) mit Amylalkohol (80 ccm) hatte nur minimale Entwicklung nitroser Gase zur Folge; das Präparat wurde im Wesentlichen unverändert wiedererhalten. Auch gegen die Einwirkung von α -Naphthylamin erwies es sich in siedender äthylalkoholischer Lösung unzugänglich; in amyalkoholischer aber findet bei der nun höheren Reactionstemperatur Wechselwirkung statt und zwar in dem beim dinitrirten Nitrosamin (s. oben) constatirten Sinn.

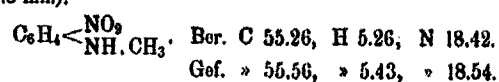
Eine Lösung von 4 g Nitrophenylnitrosomethylamin und 3.2 g α -Naphthylamin in 80 ccm Fuselöl setzte, nachdem sie vier Stunden gekocht und sich innerhalb dieser Zeit unter Entwicklung nitroser Gase schwarzroth gefärbt hatte, beim Erkalten eine dunkelblaue bis grünbraune, harzdurchsetzte Krystallmasse ²⁾ ab, welche durch Waschen

¹⁾ Privatmittheilung.

²⁾ Durch Abdestilliren des Amylalkohols erhält man noch mehr.

mit Benzol und durch Umlösen aus Eisessig in reines *p*-Nitromonomethylanilin vom Schmp. 150—151° verwandelt wurde.

0.1877 g Sbst.: 0.2805 g CO₂, 0.0673 g H₂O. — 0.0955 g Sbst.: 16.35 cem N (19.5°, 719.5 mm).



Da aus der Färbung der amyalkoholischen Mutterlaugen die Bildung von Amidazonaphtalin zweifellos zu ersehen war, so wurde — namentlich mit Rücksicht auf das Ergebniss des vorigen Versuchs — von der Reindarstellung des Farbstoffs in diesem Falle Abstand genommen.

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

11. Eugen Bamberger: Ueber die Oxydation wässriger Arylhydroxylaminlösungen durch den Luftsauerstoff.

(Eingeg. am 2. Jan.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Phenylhydroxylamin wird durch luftfreies Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (im Dunkeln) auch im Verlauf längerer Zeit nicht verändert; aus einer Lösung von 10.5 g in 500 g Wasser wurden nach viermonatlichem Stehen einige 90 pCt. unverändert zurückgewonnen; ein wenig Azoxybenzol, welches sich nebenher vorfand, war erst während der Verarbeitung der Lösung in Folge des Luftzutritts erzeugt worden¹⁾.

Oxydation neutraler, wässriger Phenylhydroxylaminlösungen durch Luft.

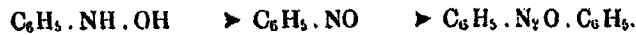
Bei Anwesenheit von Sauerstoff verändert sich eine wässrige Lösung oder Suspension von Phenylhydroxylamin ziemlich rasch; sie trübt sich in Folge von Azoxybenzolausscheidung. Das eingehende bei einer ganzen Reihe von Arylhydroxylaminen durchgeführte Studium²⁾ dieser Erscheinung hat es ermöglicht, einen Einblick in ihr Wesen zu erhalten:

1. Das primäre Product der Oxydation ist in jedem Fall ein Nitrosoaryl; erst nachträglich durch Einwirkung des Letzteren an

¹⁾ Vgl. Hindermann, Dissertation, Basel, 1897, 50.

²⁾ Zuerst von mir vorgetragen auf der Versammlung schweizerischer Naturforscher in Bern (Aug. 1898). Ein Bericht darüber findet sich in den Archives des Sciences physiques et naturelles, quatrième Période, T. VI (October 1898).

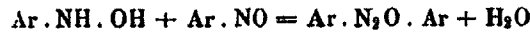
nach unveränderte Hydroxylaminbase entsteht die Azoxyverbindung, z. B.:



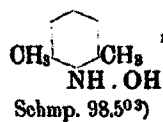
Die zweite Phase folgt der ersten in der Regel mit solcher Geschwindigkeit, dass fast das ganze Nitrosoaryl zur Bildung des Azoxykörpers beansprucht wird und jenes nur eben am Geruch wahrgenommen werden kann¹⁾.

Je langsamer sich die Wechselwirkung zwischen dem Arylhydroxylamin und der Nitrosoverbindung vollzieht, um so mehr der Letzteren entgeht nachträglicher Veränderung, um so mehr lässt sich daher bei der Luftoxydation isoliren. So wurden von Frl. Baum aus 6 g 2.5-Dimethylphenyl-1-hydroxylamin neben 2.3 g des entsprechenden Azoxyxylols (Schmp. 110—110.5°) 2.7 g Nitrosoxylol, $(\overset{5}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{CH}_2} \cdot \overset{1}{\text{NO}})$, vom Schmp. 101.5° erhalten. Es wird später gezeigt werden, dass in der That die Bildung des Azoxykörpers aus dem Hydroxylamin- und Nitroso-Aryl in dem Baum'schen Fall langsamer stattfindet, als beim Phenylhydroxylamin.

Am günstigsten bezüglich der Conservirung des primären Oxydationsproducts liegen die Verhältnisse bei orthodimethylirten Arylhydroxylaminen; die unter normalen Umständen quantitativ verlaufende Reaction:



kann z. B. im Fall des Mesitylhydroxylamins — offenbar aus sterischen Gründen — überhaupt nicht verwirklicht werden. So erklärt es sich, dass Luftsaauerstoff aus den wässrigen Lösungen der Körper²⁾



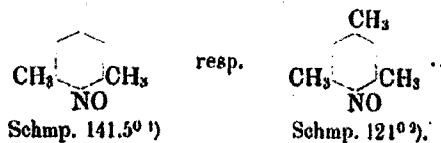
¹⁾ Vgl. die Dissertationen von L'Orsa, Wiesbaden, 1896, 32; Hindermann, p. 48 (hier war sogar eine kleine Menge in Substanz isolirbar) und Ter-Sarkissjan (Zürich, 1899), p. 68.

²⁾ 1.3-Xylyl-2-hydroxylamin erzeugt erst bei lang andauerndem Kochen mit der alkoholischen Lösung des entsprechenden Nitroaryls das Azoxyxylol, $(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3)_2 \text{N}_2\text{O}$, aber auch dann nur in verhältnissmässig geringer Menge; in der Kälte entstand es fast garnicht, selbst wenn die genannten beiden Körper mehrere Stunden in alkoholischer Lösung auf einander wirkten.

³⁾ Beginnt schon bei etwa 97° zu erweichen.

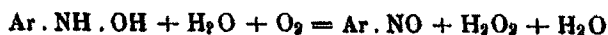
⁴⁾ Beginnt schon bei etwa 112° zu erweichen. Bei diesen beiden orthodimethylirten Hydroxylaminen variirt der Schmelzpunkt mit der Art des Erhitzens.

als einzige Oxydationsproducte die Nitrosokohlenwasserstoffe:



erzeugt.

2. Neben dem Nitrosoaryl bzw. dem nachträglich daraus erzeugten Azoxyaryl bildet sich bei der Luftoxydation wässriger Lösungen β -substituierter Hydroxylamine in allen bisher untersuchten Fällen Wasserstoffsperoxyd. Die quantitative Bestimmung desselben, bei einer Reihe derartiger Oxydationsprocesse angeführt, lehrte, dass auf je eine Molekel Nitrosoaryl ziemlich annähernd eine Molekel Peroxyd entsteht — mit anderen Worten, dass sich der Sauerstoff halbweis auf die Hydroxylaminbase und das Wasser im Sinne der Gleichung:



vertheilt. 3 g Phenylhydroxylamin ergaben z. B., als sie, in 40 ccm Wasser befindlich, 70 Stunden lang mit einem Luftstrom oxydirt wurden, neben etwas Ammoniak, 2.5 g reines Azoxybenzol (statt der berechneten 2.72 g) und 0.398 g Wasserstoffsperoxyd. Obige Gleichung liess auf 2.5 g Azoxybenzol 0.429 g Peroxyd erwarten; es waren somit 92.5 pCt. der theoretischen Menge nachgewiesen. Die quantitative Bestimmung ist in diesem Fall (von Frl. Baum) derartig ausgeführt worden, dass ein aliquoter Theil des Azoxybenzolfiltrates in einer Wasserstoffatmosphäre mit Manganchlorür geschüttelt, der ausgeschiedene Braunstein dann mittels Salzsäure und Jodkalium in Lösung gebracht und das dabei in Freiheit gesetzte Jod schliesslich mit Natriumthiosulfat titirt wurde.

3 g *p*-Tolylhydroxylamin lieferten Frl. Baum bei gleichartiger Behandlungswaise (neben ganz geringen Mengen Toluidin u. a.) 2.3 g reines Azoxytoluol, statt der berechneten 2.75 g. Dieser Azoxytoluolmenge würden gleichungsgemäss 0.346 g Wasserstoffsperoxyd entsprechen, während in Wirklichkeit 0.307 g, d. h. 88.8 pCt. der Theorie, ermittelt werden konnten.

2 g 2.5-Xylol-1-hydroxylamin (Schmp. 91.5°) ergaben Frl. Baum bei 14-tägiger Luftoxydation 1.2 g Azoxy-*p*-xylol (Schmp. 110.—110.5°), 0.5 g Nitroso-*p*-xylol (Schmp. 101.5°) und 0.26 g Wasserstoffsperoxyd; d. h. 90.2 pCt. der dem Gemisch der Azoxy- und Nitroso-Verbindung correspondirenden Menge.

¹⁾ Von der Art des Erhitzens abhängig.

²⁾ In ein (auf 108° geheiztes Bad getaucht. Langsam erhitzt bei 119°.

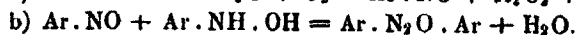
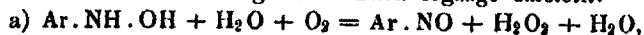
Die Quantität des Wasserstoffsperoxyds blieb in allen Fällen um einiges hinter der berechneten zurück, was dem Umstand zuzuschreiben ist, dass sich ein Theil¹⁾ während des Oxydationsvorganges wieder zersetzt. Die Nitroso- bzw. Azoxy-Arylbildung ist ja auch regelmässig von (quantitativ im Allgemeinen ganz unerheblichen) Nebenprocessen begleitet, wie das öfters beobachtete Auftreten sehr geringer Mengen von Arylaminen, *p*-Amidophenolen und Ammoniak beweist.

Wie man sieht, gehören die β -substituirten Hydroxylamine zur Klasse der »sauerstoffactivirenden« Stoffe. Als solche erweisen sie sich auch gegenüber Indigcarmin, dessen weder durch Luft noch durch Wasserstoffsperoxyd angreifbare²⁾ Lösung nach einigem Stehen³⁾ entbläut wird, wenn ein β -Hydroxylamin in ihrem Schoosse der Wirkung des Sauerstoffs überlassen wird; der eine Oxydationsprocess zieht den anderen nach sich. Diese Wirkung auf Indigcarmin wurde bei einer grösseren Anzahl von β -Arylhydroxylaminen und beim β -Benzylhydroxylamin constatirt.

3. Aus dem Bisherigen ergibt sich, dass die Luftoxydation wässriger Lösungen im Phenylhydroxylamin und analogen Basen im Wesentlichen ihren summarischen Ausdruck in folgender Gleichung findet:

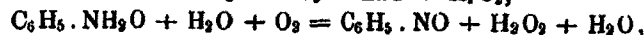
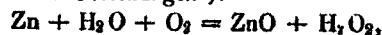
$$2(\text{Ar} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}) + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{Ar} \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{Ar} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O},$$

welche die Zusammenziehung zweier Theilvorgänge darstellt:



In gewissen, oben namhaft gemachten Fällen gelangt a) neben b) zur Wahrnehmung; in anderen bleibt b) gänzlich aus.

Die Luftoxydation der β -Arylhydroxylamine verläuft in gleicher Art wie diejenige anderer, sauerstoffactivirender Stoffe, z. B. wie diejenige des Phosphors, Terpentinsöls, Pyrogallols, gewisser Metalle (Zink, Blei) etc. Die Gleichungen⁴⁾:



bringen die Analogie im Verhalten des Zinks und des Phenylhydroxylamins zum Ausdruck. Da beide Prozesse offenbar wesensgleich ver-

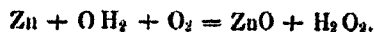
¹⁾ Ein Theil des Peroxyds verschwindet wieder, weil er zur Oxydation des Arylhydroxylamins dient, allerdings nur ein ganz geringer, da die Oxydationsgeschwindigkeit in neutraler Lösung sehr klein ist (s. später).

²⁾ Innerhalb der hier in Betracht kommenden Beobachtungszeit.

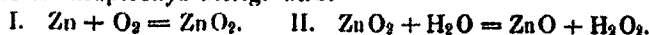
³⁾ Bei manchen β -Hydroxylaminen ist mehrtägiges Stehen bis zum Verschwinden des Blaus erforderlich; Einblasen von Luft wirkt natürlich beschleunigend.

⁴⁾ Dass beim Schütteln von Blei mit verdünnter Schwefelsäure und Luft fast genau ein Mol. Wasserstoffperoxyd auf ein Mol. Bleisulfat entsteht, wies schon Schönbein nach (Journ. f. prakt. Chem. 93, 24 [1864]).

laufen, wird man für beide auch das nämliche Erklärungsprinzip zur Anwendung bringen dürfen. Moritz Traube betrachtet den Activirungsprocess als eine vom Wasser ausgehende Oxydation, welche — das Zink in Zinkoxyd verwandelnd — zwei Wasserstoffatome in Freiheit setzt, die sich mit der Sauerstoffmolekel zu Wasserstoffperoxyd vereinigen:



Engler und Wild¹⁾ halten es für wahrscheinlich, dass die Sauerstoffmolekel das Zink zunächst in ein »Holoxyd« ZnO_2 verwandelt, welches nachträglich durch das anwesende Wasser in Zinkoxyd und Wasserstoffsperoxyd zerlegt wird:



Die Engler-Wild'sche, natürlich auch auf die Arylhydroxylamine anwendbare Auffassung lässt es möglich erscheinen, dass als erstes Oxydationsproduct des Phenylhydroxylamins ein Isomeres des Nitrobenzols — etwa von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \langle \text{O} \rangle$ — oder ein Hydrat desselben auftritt, welches als Analogon des Baryumsperoxyds, der Acylsperoxyde und anderer Holoxyde durch Wasser reversibel in ein Monoxyd und Wasserstoffperoxyd zerlegbar sein sollte:



Meine bisherigen, auf die Isolirung des »Isonitrobenzols« oder des »Isonitrobenzolhydrats« oder auch nur auf den Nachweis seiner intermediären Entstehung gerichteten Bemühungen sind erfolglos geblieben — ein negatives Ergebniss, welches natürlich nicht als Einwand gegen die Engler-Wild'sche Auffassungsweise geltend gemacht werden kann.

Zu Gunsten derselben könnte man vielleicht die Thatsache verwerthen, dass wässrige Phenylhydroxylaminlösungen, bei Gegenwart von Alkalien mit Luftsauerstoff behandelt, nicht ausschliesslich Azoxybenzol, sondern zugleich Nitrobenzol liefern; man könnte in diesem Nitrobenzol ein durch Hydroxylionen erzeugtes Umlagerungsproduct des zunächst auftretenden Holoxydes $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \langle \text{O} \rangle$ erblicken — und zwar um so mehr, als nach den bisherigen Erfahrungen die Entstehung von Nitrobenzol aus Phenylhydroxylamin an die Gegenwart alkalischer Agentien geknüpft zu sein scheint. Ich persönlich neige dieser (zum mindestens unnöthigen) Anschauungsweise nicht zu; ich bin vielmehr überzeugt, dass auch bei Anwesenheit eines Alkalis zunächst Nitrosobenzol erzeugt wird, welches dann — eben in Folge

¹⁾ Diese Berichte 30, 1669. Eine ähnliche Ansicht vertritt Bach, siehe Bodländer: »Ueber laugsame Verbrennung«, Stuttgart 1899, S. 478.

der Hydroxylionen — eine weitere Oxydation zu Nitrobenzol erfährt, zum Theil durch das Wasserstoffsperoxyd, zum Theil durch den Luftsauerstoff. Die experimentellen Grundlagen dieser Ansicht sind im folgenden Abschnitt enthalten.

Oxydation alkalischer, wässriger Phenylhydroxylaminlösungen durch Luft.

Der Zusatz von Alkalien beeinflusst sowohl den qualitativen Verlauf wie die Geschwindigkeit des Oxydationsprocesses: während in neutraler Lösung im Wesentlichen nur Azoxybenzol entsteht, ist dasselbe — sobald Luft und Alkalien zusammenwirken — von nicht unbeträchtlichen Mengen Nitrobenzol begleitet; ferner ist Wasserstoffsperoxyd in letzterem Fall gar nicht oder doch nur spurenweise auffindbar und endlich wird die Geschwindigkeit der Reaction durch die (zum Theil wohl katalytisch¹⁾ wirksamen) Hydroxylionen in sehr auffällender Weise gesteigert. Die gleiche Menge Phenylhydroxylamin, die — in reinem Wasser befindlich — tagelanges Luftdurchleiten zur vollständigen Oxydation erfordert, wird in alkalischer Lösung in ebensoviel Stunden oder in noch kürzerer Zeit bis auf die letzte Spur zerstört.

Zur Illustration des Einflusses der Hydroxylionen auf den Oxydationsverlauf seien zwei Versuche angeführt: 10 g Phenylhydroxylamin waren, in 100 ccm sechsprocentiger Natronlauge suspendirt, nach anderthalbstündigem Luftdurchleiten²⁾ total oxydirt und zwar zu einem Gemisch von 7.2 g Azoxybenzol³⁾ und 2.1 g Nitrobenzol³⁾; nebenher liessen sich Spuren von *p*-Amidophenol, ganz geringe Mengen saurer Substanzen (0.02 — 0.04 g) und ein wenig Harz constatiren. Wasserstoffsperoxyd fand sich zum Schluss des Versuchs nicht vor.

In einem anderen Fall, in welchem die gleiche Menge der Hydroxylaminbase bei Gegenwart von 100 ccm zehnpcentigen Natrons nach zweistündigem Luftdurchleiten²⁾ vollständig oxydirt war, traten als Reactionsproducte auf: 5.9 g Azoxybenzol³⁾, 2.25 g Nitrobenzol³⁾, 0.07 g Anilin, Spuren von *p*-Amidophenol und von Wasserstoffsperoxyd.

Die Abweichungen der in alkalischer Flüssigkeit stattfindenden Oxydation von der in neutraler Lösung bewirkten werden sofort verständlich, wenn man einige weitere, gemeinsam mit Hrn. Friedrich Brady ausgeführte Versuche berücksichtigt, welche sich auf die Oxydation von Phenylhydroxylamin und von Nitrosobenzol durch Wasserstoffsperoxyd — sowohl bei Gegenwart als bei Abwesenheit von Alkalien — beziehen:

¹⁾ Vergl. die Fussnote Nr. 2 auf S. 119.

²⁾ Vielleicht schon früher; es wurde nicht eher geprüft.

³⁾ Diese Zahlen haben nur approximative Bedeutung, da die Mischung von Azoxy- und Nitro-Benzol nur unvollständig getrennt werden kann.

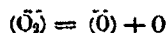
Eine genau neutralisirte verdünnte Lösung des Superoxydes reagirt äusserst langsam mit Phenylhydroxylamin; 5 g des Letzteren, welche in einem mit Wasserstoff gefüllten Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von 70 ccm 1.29-procentigen Peroxyds überlassen wurden, zeigten sich erst nach mehr als drei Monaten vollständig zersetzt. Als nahezu einziges¹⁾ Reactionsproduct entstand Azoxybenzol; neben ihm unerhebliche Mengen Anilin (etwa 0.07 g), ungefähr ebensoviel einer sauren Substanz, ferner Spuren von Nitrobenzol und *p*-Amidophenol.

Hydroxylionen erhöhen — wie bei der Luftoxydation — auch hier die Reaktionsgeschwindigkeit²⁾ in ausserordentlichem Grade. 5 g Phenylhydroxylamin, unter sorgfältigem Luftabschluss der Wirkung von 250 ccm 3.6-procentigen Wasserstoffsuperoxyds bei Gegenwart von 25 ccm $\frac{2}{1}$ -normaler Natronlauge ausgesetzt, zeigten sich nach 24 Stunden (vielleicht schon früher) vollständig zu Azoxybenzol (2.7 g) und zu Nitrobenzol (1.6 g) oxydirt³⁾, neben welchen sich minimale Quantitäten Anilin und *p*-Amidodiphenylamin durch Farbreactionen nachweisen liessen. Ein Parallelversuch, bei welchem die Lauge durch das gleiche Volumen destillirten Wassers ersetzt war, ergab, dass das Phenylhydroxylamin bei Abwesenheit von Hydroxylionen noch nach etwa zwei Wochen grossentheils unzerstört war.

Wie man sieht, wirkt das Natron nicht nur beschleunigend ein, sondern es hat auch die Bildung beträchtlicher Mengen von Nitrobenzol zur Folge. Diese spezifische Alkaliwirkung wird durch weitere Versuche über die Einwirkung von neutralem und alkalischem Wasserstoffsuperoxyd auf Nitrosobenzol aufgeklärt; das Letztere wird nämlich bei Anwesenheit von Hydroxylionen durch Peroxyd⁴⁾ — obwohl es nur suspendirt ist — ziemlich rasch in Nitrobenzol verwandelt,

¹⁾ Neben dem krystallisirten Azoxybenzol (Schmp. 36°) fand sich ein Oel, vermuthlich ebenfalls Azoxybenzol, welches mit einer geringen, das Erstarren verhindernden Verunreinigung behaftet war. Die Spuren Nitrobenzol sind ohne Zweifel auf nicht hinreichenden Luftabschluss zurückzuführen.

²⁾ Die Ursache dieser Erscheinung mag theils katalytisch sein, theils aber in dem leichten Zerfall



bestehen, welchen die in einer alkalischen Wasserstoffsuperoxydlösung vielleicht anzunehmenden Anionen erlöiden.

³⁾ Siehe Note 3, S. 118.

⁴⁾ Es ist hier stets nur von käuflichem, verdünntem (höchstens 3.6-procentigem) die Rede. Erheblich concentrirteres (z. B. von 20 pCt.) oxydirt Nitrosobenzol bei vieltägigem Schütteln auch ohne Anwesenheit von Alkalien zu Nitrobenzol.

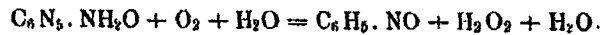
Alle hier und im Text erwähnten Versuche wurden bei Zimmertemperatur angestellt.

während eine Wechselwirkung zwischen beiden Stoffen in neutraler Flüssigkeit — wenn überhaupt — dann nur äusserst langsam stattfindet. Es sei beispielweise angeführt, dass 2 g feingepulvertes Nitrosobenzol durch 60 ccm 3.6-procentigen Wasserstoffsuperoxyds und 5 ccm $\frac{2}{1}$ -normaler Natronlauge nach 30-stündigem¹⁾ Schütteln auf der Maschine vollständig zu Nitrobenzol oxydirt waren²⁾, während sich die nämliche Quantität Nitrosobenzol bei einem gleichartig, aber ohne Lauge durchgeführten Controllversuch in derselben Zeit anscheinend überhaupt nicht verändert hatte; dass das Natron allein unter gleichen Bedingungen und während der gleichen Einwirkungsdauer aus Nitrosobenzol kein Nitrobenzol erzeugt, lehrte ein dritter, unter Luftabschluss ausgeführter Parallelversuch.

In gleichem Sinn wirkt der Zusatz von Natron auch auf die Luft-Oxydation des Nitrosobenzols; eine Lösung des Letzteren in wasserhaltigem Pyridin verwandelte sich, als man Luft durchleitete, nur bei Gegenwart von Alkalien in Nitrobenzol.

Das Ergebnis aller dieser Versuche (beschleunigende und in der Erzeugung von Nitrobenzol bestehende Wirkung der Alkalien bei der Oxydation des Phenylhydroxylamins und des Nitrosobenzols durch Wasserstoffperoxyd) giebt vollständigen Aufschluss über die früher erörterte Thatsache, dass die Luftoxydation des Phenylhydroxylamins, bei Gegenwart von Hydroxylionen stattfindend, neben dem Azoxybenzol auch Nitrobenzol, dagegen fast gar kein Wasserstoffsuperoxyd ergiebt.

Ohne Zweifel wird Phenylhydroxylamin nicht nur in neutraler, sondern auch in alkalischer Lösung zunächst im Sinne der Gleichung



unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zu Nitrosobenzol oxydirt; während aber das Letztere bei Abwesenheit von Lauge während der Dauer des Versuchs keine weitergehende Oxydation erfährt, sondern sich lediglich mit noch unverändertem Phenylhydroxylamin zu Azoxybenzol vereinigt, wird bei Gegenwart von Hydroxylionen ein Theil des Nitrosobenzols, bevor er zur Einwirkung auf das Phenylhydroxylamin gelangt, durch das miterzeugte Wasserstoffsuperoxyd (ein wenig auch durch den Luftsauerstoff) in Nitrobenzol übergeführt. Das bereits gebildete Wasserstoffsuperoxyd verschwindet wieder, weil es theils zur Oxydation des Phenylhydroxylamins selbst (s. oben), theils zu derjenigen des Nitrosobenzols verbraucht wird.

Findet die Luftoxydation wässriger Arylhydroxylaminlösungen unter Mitbetheiligung von Hydroxylionen statt, so wird dieselbe — wie

¹⁾ Siehe Note 2, S. 118.

²⁾ Eine Suspension von fein gepulvertem Nitrosobenzol in 3.5-procentigem neutralem Wasserstoffsuperoxyd entwickelt bei Zusatz von Natronlauge fast momentan Nitrobenzolgeruch.

sich aus dem Vorgehenden ergibt — nicht allein durch den freien Sauerstoff, sondern auch durch denjenigen des Wasserstoffsperoxyds bewirkt, welches erst im Verlauf des Oxydationsprocesses entsteht.

Meine Versuche gestatten nicht, zwischen den oben erörterten Hypothesen von Traube und Engler-Wild eine Entscheidung zu treffen; mir scheint, dass beide ihre Berechtigung haben und bald die eine, bald die andere mit Vortheil herangezogen werden kann. Sowohl mit Traube's wie mit Engler's Anschauung ist eine weitere, bei Luftoxydation wässriger β -Arylhydroxylaminlösungen häufiger beobachtete Thatsache vereinbar: das Auftreten geringer Mengen von Arylaminen, welche das Hauptproduct — die Azoxy- bzw. Nitroso-Verbindung — begleiten. So entsteht aus Meta-¹⁾ und Para-²⁾-Tolylhydroxylamin Meta- resp. Para-Toluidin, aus *p*-Chlorphenylhydroxylamin³⁾ *p*-Chloranilin, aus Mesitylhydroxylamin⁴⁾ Mesidin, aus 1,3-Xylol-2-hydroxylamin das entsprechende Xylidin. Das Entstehen dieser Reductionsproducte⁵⁾ kann sowohl der Wirkung der von Traube supponirten Wasserstoffatome als derjenigen des Wasserstoffsperoxyds zugeschrieben werden.

Gleichviel, ob die Luftoxydation der β -Arylhydroxylamine im Sinne Traube's oder Engler's verläuft — aus den in dieser Mittheilung beschriebenen Versuchen geht meines Erachtens das Eine hervor, dass das wirkende Agens Sauerstoffmoleküle, nicht aber Sauerstoffatome sind.

Zum Schluss bemerke ich noch, dass auch eine trockne, benzolische Lösung von β -Phenylhydroxylamin (5 g) bei 60—70-stündigem Durchleiten von Sauerstoff zu Azoxybenzol oxydirt wird, neben welchem nur geringe Harzmengen und ganz unerhebliche Quantitäten Wasserstoffsperoxyd entstehen; Nitrobenzol ist in diesem Falle ebensowenig zu constatiren wie bei der Luftoxydation wässriger, neutraler Phenylhydroxylaminlösungen. Ueber die Ursache des Nichtauftretens irgendwie wesentlicher Mengen von Wasserstoffperoxyd kann ich keine Auskunft geben; vielleicht, dass eine benzolische Lösung des Letzteren das Phenylhydroxylamin rascher oxydirt, als eine wässrige.

Meine Vermuthung, dass sich viele organische Körper gleich den substituirtten Hydroxylaminen bei der Luftoxydation als sauerstoffactivirende Stoffe erweisen würden, wenn man nur dem eventuellen Auftreten von Wasserstoffperoxyd die nöthige Aufmerksamkeit schenkt,

¹⁾ Ter-Sarkissjan, Dissert. p. 69.

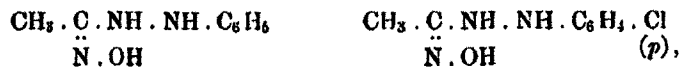
²⁾ L'Orsa, Dissert. p. 32.

³⁾ Dewas, Dissert. (im Druck).

⁴⁾ Rising (Ungedruckte Dissert.).

⁵⁾ Aus Phenylhydroxylamin selbst wurde bei der Luftoxydation nur in einem von 4 Fällen Anilin (in sehr geringer Menge) erhalten.

ist durch eine nach Niederschrift dieser Abhandlung¹⁾ in meinen Besitz gelangte Broschüre bestätigt worden, in welcher Hr. W. Manchot nachweist, dass verschiedene Phenole und Hydrazokörper durch Sauerstoff unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsuperoxyd oxydirt werden. Ich kann aus einer noch unveröffentlichten, gemeinsam mit Hrn. Jacob Grob ausgeführten Untersuchung²⁾ eine gleichartige Beobachtung anführen: die »gemischten« Hydrazokörper,



verwandeln sich beim Schütteln mit Luft in die entsprechenden Azokörper; in beiden Fällen entsteht zugleich Wasserstoffsuperoxyd — nur sehr wenig, da dasselbe grösstentheils zur Oxydation noch unveränderter Hydrazomoleküle in Anspruch genommen wird.

Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

12. J. W. Brühl: Antwort an Hrn. Hantzsch.

(Eingegangen am 18. December.)

Anlässlich einer Controverse über die Structur der sogenannten Nitrosoalkylurethane hat Hr. Hantzsch³⁾ einen allgemeinen Angriff gegen die spectrochemische Methode der Constitutionsbestimmung gerichtet. Er sucht den Anschein zu erwecken, als ob die Resultate der optischen Methode mit den Ergebnissen der chemischen Forschung in principiell, unlösbarem Widerspruche ständen. Sehen wir uns einmal diese Behauptungen etwas näher an.

Zunächst erklärt Hr. Hantzsch, dass die Producte aus Imidokörpern und salpetriger Säure allgemein als Nitrosoverbindungen gelten. Schon das ist notorisch nicht richtig. Denn die Verbindungen vom Typus des sogenannten Nitrosoacetanilids werden seit geraumer Zeit für diazoartige Gebilde gehalten. In Bezug auf die sogenannten Nitrosoalkylurethane bin ich auf Grund der optischen Eigenschaften zu der nämlichen Ansicht gekommen. Dass aber die chemische Beschaffenheit dieser Körper mit der Annahme einer diazoartigen Constitution nicht vereinbar sei, ist gänzlich unbegründet und das gerade Gegentheil zutreffend.

¹⁾ Ueber freiwillige Oxydation. Beiträge zur Kenntniss der Autoxydation und Sauerstoffactivirung von Dr. W. Manchot. Leipzig, Veit & Co. 1900.

²⁾ Ueber Acetylamidrazon und Hydrazone aliphatischer Nitroverbindungen. Dissertation von J. Grob. Zürich 1899.

³⁾ Diese Berichte 32, 3148 (1899).

In Bezug auf das Azöxybenzol will Hr. Hantzsch glauben machen, dass die von mir vertretene Auffassung: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

oder $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, chemisch widerlegt sei. Auch diese Behauptung ist falsch. Gerade auf Grund des chemischen Verhaltens ist ein genauer Kenner dieses Gegenstandes, Bamberger, zu der Ansicht gelangt, dass die erste Formel ebenso wohl anwendbar sei, wie die bisher übliche $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Für die Salpetersäure habe ich die Structurformel $\text{HO} \cdot \text{ON} : \text{O}$ als die relativ brauchbarste befunden. Dass dieselbe irgend einer chemischen Umsetzung des Körpers widerspräche, ist wieder nicht richtig. Wäre es der Fall, so hätte Victor Meyer, welcher bekanntlich diese Formel ebenfalls empfohlen hat, wohl schwerlich dafür eintreten mögen.

Als besonders gravirend wird mir von Hantzsch vorgehalten, dass nach dem optischen Befunde der molekulare Stickstoff und das Stickstoffoxydul gar keine Structurformel besitzen. Dieser Ketzerei muss ich mich freilich schuldig bekennen, und ich will sogar nicht verhehlen, dass meines Dafürhaltens jene beiden Körper keineswegs die einzigen sind, welche ein structurformelloses Dasein fristen. Uebrigens stehe ich mit dieser Ansicht nicht allein, es giebt vielmehr Fachgenossen genug, welche bei anorganischen Körpern, wenigstens vorläufig bei den complicirteren, an Structurformeln im Sinne der Valenzlehre nicht glauben.

Nicht leugnen kann ich es ferner, dass meine Beobachtungen manche der von Hantzsch verkündeten Lehren über die Diazoverbindungen und die damit zusammenhängenden Nitramine und Isositramine nicht bestätigt haben. Ich bedaure dies um so mehr, als gerade diese Versuche zum Theil auf besonderen Wunsch des Hrn. Hantzsch und an von ihm gelieferten Präparaten ausgeführt worden sind. Aber ich meine, dass aus dem Mangel an Uebereinstimmung unserer Resultate noch nicht ganz einwandfrei hervorgeht, dass diejenigen von Hantzsch die richtigen sein müssten. Denn es könnte doch wohl nur im Scherze behauptet werden, dass die Hantzsch'schen Hypothesen unumstösslich bewiesen seien. Meines Wissens ist im Gegentheil die weitaus überwiegende Mehrzahl der Fachgenossen anderer Ansicht. So kann doch beispielsweise von einer allgemeinen Annahme der sterischen Diazoisomerie, ungeachtet aller Hantzsch'schen elektrochemischen Messungen, welche auch wohl anders gedeutet werden könnten, gar keine Rede sein,

und Bamberger, der berufenste Sachverständige, ist von einer solchen Anerkennung entfernter denn je.

Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, dass die spectrochemische Methode sich schon wiederholt Angriffen gewachsen gezeigt hat und bekanntlich trotz solcher von zahlreichen Fachgenossen seit Jahren und bis auf die Gegenwart mit oft genug anerkanntem Erfolge benutzt wird. Es ist wohl kaum anzunehmen, dass die Aeusserungen des Hrn. Hantzsch hierin eine wesentliche Aenderung bewirken werden. Jedenfalls ist aber von der Fortsetzung der Polemik keinerlei Nutzen zu erwarten, und so erkläre ich denn, dass dieselbe für mich hiermit endgiltig erledigt ist.

Heidelberg, im December 1899.

13. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber die Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone.

[Zweite, vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. Januar.)

I. Das Caro'sche Reagens.

Bei der weiteren Beschäftigung mit dem Caro'schen Reagens haben wir gefunden, dass das wirksame Prinzip desselben nichts anderes ist als eine Verbindung von Schwefelsäure mit Wasserstoff-superoxyd, da man eine ähnlich wirkende Flüssigkeit erhält, wenn man concentrirte Schwefelsäure zu einer wässrigen Lösung von Wasserstoff-superoxyd giesst, oder in dieselbe Natrium- oder Baryum-Superoxyd einträgt. Die im Reagens enthaltene Säure, welche wir vorläufig »Caro'sche Säure« nennen wollen, dürfte daher ein Analogon der Bleikammerkrystalle sein.

Zur Darstellung des Reagens wurde Wasserstoffsuperoxyd (käufliches, als medicinale bezeichnet, etwa 5 pCt. enthaltend) unter guter Kühlung mit dem fünffachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure versetzt. Es entspricht dies Verhältniss der Bildung des ersten Hydrates der Schwefelsäure, in der That verhält sich dieses Gemisch auch ähnlich, wie das flüssige Reagens der vorigen Mittheilung, das heisst wie ein Gemisch von Kaliumpersulfat und Schwefelsäure mit einem Molekül Wasser.

Mit Wasser verdünnt, fällt das neue Reagens aus Jodkaliumlösung sofort Jod als schwarzes Pulver, vorausgesetzt, dass genügend viel Reagens vorhanden ist, während ein Gemisch von Wasserstoffäuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure dies nie thut. Verdünnt und mit

Soda nahezu neutralisirt, giebt das Reagens mit Anilinwasser Nitrosobenzol.

Verhalten des Reagens zu Aceton.

Setzt man einen Tropfen Aceton zu etwa einem Cubikcentimeter Reagens, das mit Eis abgekühlt ist, so scheidet sich sofort das bei 132—133° schmelzende Acetonsuperoxyd der vorigen Mittheilung aus. Da Wasserstoffsuperoxyd überall vorrätzig gehalten wird, empfiehlt sich diese Methode zum Nachweis des Acetons.

3 ccm gewöhnliches medicinales Wasserstoffsuperoxyd werden unter Eiskühlung tropfenweise mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt. 1 ccm dieser Mischung, mit Eis abgekühlt, giebt auf Zusatz eines Tropfens Aceton sofort einen krystallinischen Niederschlag von Acetonsuperoxyd. Gegenwart von Alkohol verlangsamt die Reaction, verhindert sie aber nicht. Die Reaction gelang noch mit einigen Tropfen einer Lösung von 5 Theilen Aceton in 100 Theilen Alkohol.

Auch gegen ringförmige Ketone verhält sich das neue Reagens ebenso wie das Caro'sche. 10 ccm Reagens wurden unter Kühlung mit einer Lösung von 4 Tropfen Tetrahydrocarvon in conc. Schwefelsäure versetzt. Als eine isolirte Probe nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde nicht mehr nach Tetrahydrocarvon roch, wurde Eis zugesetzt, ausgeäthert und der Aether mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Es resultirte ein Oel, das sich in kochender Natronlauge löste, unter Bildung der in der vorigen Mittheilung beschriebenen Alkoholsäure, die durch das Silber- und das Kupfer-Salz identificirt wurde. Das Tetrahydrocarvon ist also durch die Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in Schwefelsäure in das zugehörige Lacton verwandelt worden.

II. Einfache Superoxyde von Ketonen.

In der ersten Mittheilung¹⁾ haben wir die Hoffnung ausgesprochen, durch das Studium des Verhaltens kohlenstoffreicherer Ketone die merkwürdigen, bei der Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone auftretenden Erscheinungen erklären zu können. Diese Hoffnung ist schneller in Erfüllung gegangen, als wir gedacht haben. Behandelt man nämlich Diäthyl- oder Dipropyl-Keton in der beim Aceton l. c. beschriebenen Weise, so erhält man sehr stechend riechende, augenblicklich auf Jodkalium wie das Reagens einwirkende Oele, welche offenbar aus den einfachen Superoxyden bestehen, da sie bei längerer Berührung mit dem Reagens oder bei der Destillation diese Eigenschaften verlieren. Aus dem Diäthylketon wurde z. B. durch 1-stündiges Stehenlassen ein Product erhalten, welches augenblicklich Jod aus Jodkalium abschied, stechend roch und beim Ueberhitzen ziemlich heftig explodirte. Bei der Destillation unter gewöhn-

¹⁾ Diese Berichte 32, 3627.

lichem Druck ging das Product grösstentheils bei 180° über. Das Destillat roch ätherisch und wirkte nicht mehr auf Jodkalium ein.

Als bei Wiederholung des Versuches das Reaktionsgemisch drei Stunden stehen gelassen war, wurde nur ein indifferentes Oel erhalten, welches unter 8.5 mm Druck bei 82—98° siedete. Das Oel hat offenbar die Zusammensetzung eines Diäthylketonsuperoxyds, $C_4H_{10}O_2$, ist aber jedenfalls wegen des hohen Siedepunktes ein Polymeres.

0.2600 g Sbst.: 0.5453 g CO_2 , 0.2181 H_2O .

$C_4H_{10}O_2$. Ber. C 58.82, H 9.80.

Gef. » 57.20, » 9.32.

Nachdem so die Eigenschaften des primär entstehenden Oxydationsproductes der Ketone ermittelt waren, konnte auch die Spaltung der polymeren Superoxyde bewerkstelligt werden. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt nämlich die Spaltung sowohl des polymeren Aceton-, als auch des polymeren Diäthylketon-Superoxyds. Wenn man einige Körnchen Acetonsuperoxyd auf einem Uhrglas mit conc. Schwefelsäure zusammenbringt, so bräunt sich ein darüber gelegtes, angefeuchtetes Jodkaliumpapier, und man nimmt zuerst den Geruch von Ozon, dann einen stechenden Geruch wahr. Beim Superoxyd des Diäthylketons entstand unter denselben Umständen derselbe stechende Geruch, den das primäre Oxydationsproduct zeigt, und ebenso wurde auch Jodkaliumpapier gebräunt. Wir schliessen daraus, dass bei der Einwirkung der Caro'schen Säure auf Ketone mit offener Kette in erster Linie die einfachen, auf Jodkalium wirkenden Superoxyde entstehen, die sich dann mehr oder weniger leicht in polymere Formen verwandeln. Diese polymeren Superoxyde werden durch concentrirte Schwefelsäure anscheinend wieder in die einfachen zurückgeführt.

14. A. Bernthsen und M. Baslen: Zur Kenntniss der hydroschwefligen Säure.

(Eingegangen am 8. Januar.)

Wie der Eine von uns vor längeren Jahren eingehend dargelegt hat¹⁾, entbehrt die ältere Formel des hydroschwefligsauren Natriums, $NaHSO_2$, welche Schützenberger²⁾ aufgestellt hat, nicht nur einer zuverlässigen analytischen Grundlage, sondern sie entspricht über-

¹⁾ A. Bernthsen, diese Berichte 13, 2277, desgl. Ann. d. Chem. 208, 142; 211, 235.

²⁾ Die frühere Litteratur ist in Ann. d. Chem. 208, 142 etc. zusammengestellt.

haupt nicht den thatsächlichen Verhältnissen. Vielmehr liess sich, obschon es damals nicht gelang, Natriumhydrosulfit in fester und reiner Form zu isoliren und demgemäss zu analysiren, doch durch die Untersuchung seiner Lösungen feststellen, dass darin der Schwefel in der Oxydationsstufe S_2O_3 (und nicht SO , welche der Formel $NaHSO_2$ entsprechen würde) enthalten ist. Denn es waren zur Oxydation zu Schwefelsäure (mittels Jodlösung) drei, zur Ueberführung in schweflige Säure (durch ammoniakalische Cuprisulfatlösung) ein Atom Sauerstoff auf zwei Atome Schwefel erforderlich. Da ferner auf ein Atom Schwefel je ein Atom Natrium in den Lösungen vorhanden war, so ergab sich aus diesen Zahlen das Atomverhältniss im Natriumhydrosulfit: $Na:S:O=1:1:2$, entsprechend der Formel $NaSO_2$ bzw. $Na_2S_2O_4$. In Uebereinstimmung hiermit liess sich nachweisen, dass die Reaction zwischen einer wässrigen Lösung von freier schwefliger Säure und Zink, einen genügenden Ueberschuss des Letzteren vorausgesetzt, nach der Gleichung



verläuft und zu — gelöst bleibendem — Zinkhydrosulfit führt.

Obschon gegen diese Versuchsergebnisse von keiner Seite Widerspruch erhoben worden ist, so haben dieselben sonderbarer Weise doch keine allgemeine Berücksichtigung gefunden, insbesondere nicht in den Hand- und Lehr-Büchern der anorganischen Chemie, welche die festgestellte Formel $Na_2S_2O_4$ (bzw. $NaSO_2$) meist entweder gänzlich oder nur neben der früheren Formel aufführen. Hierauf mag möglicherweise von Einfluss gewesen sein, dass A. Bernthsen die genannte Säure damals mit Roscoe und R. v. Wagner als »unterschweflige Säure« (im Gegensatz zur Thioschwefelsäure, $H_2S_2O_3$) bezeichnet hat, welchen Namen noch neuerdings Divers und Nabl an unten zu citirender Stelle empfehlen. (Mit Rücksicht auf die hierdurch anscheinend eingetretene Verwirrung und auf die Bedürfnisse des Technikers wird im Nachfolgenden die vorliegende Säure mit ihrem alten Namen versehen, obschon principiell der früher eingenommene Standpunkt¹⁾ nach wie vor für berechtigt erachtet wird). Auch eine in der allerletzten Zeit erschienene Arbeit von Prud'homme²⁾ über Ammoniumhydrosulfit bewegt sich ganz in dem irrthümlichen alten Vorstellungskreise Schützenberger's. Einige 1898 und 1899 erschienene Arbeiten von Grossmann³⁾ suchen sogar neues Material zu Gunsten der Formel $NaHSO_2$ zu erbringen. Dieser Autor kann aber, abgesehen von Bequemlichkeits- und Analogie-Gründen, kaum

¹⁾ Ann. d. Chem. 208, 163.

²⁾ Prud'homme, Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse, 1899, 218.

³⁾ Grossmann, Journ. of the Soc. of Chem. Industry, 1898, 1109, 1899, 452 und 453.

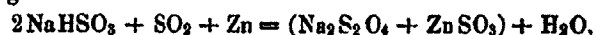
Weiteres zur Entkräftung der Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ vorbringen als gewisse Wahrnehmungen, welche zu Gunsten der Existenz zweier Reihen hydroschwefligsaurer Salze sprechen sollen¹⁾, und die originelle Vermuthung, A. Bernthsen, der damals wohl noch nicht als »Technologe« habe gelten wollen, könne das eine Atom Wasserstoff (das doch im Mittelpunkt seiner ganzen Untersuchung stand) leicht »übersehen« haben.

Immerhin war es seither ein unerfüllter Wunsch geblieben, die früheren Resultate durch die Darstellung festen Natriumhydrosulfits in reiner Form und durch directe Analysen desselben weiter als richtig nachzuweisen.

Dieser Wunsch ist nun neuerdings in erfreulicher Weise verwirklicht worden, indem es im hiesigen Laboratorium gelungen ist, reines Natriumhydrosulfit in schön krystallisirter Form darzustellen. Dieses Ziel wurde erreicht einerseits durch ein besonderes neues Verfahren zur Darstellung concentrirter und sehr reiner Lösungen des genannten Salzes und andererseits durch die Auffindung seiner Ausfällbarkeit durch Kochsalz aus diesen Lösungen.

Bei der seitherigen Darstellung von Natriumhydrosulfitlösungen aus Natriumbisulfit mittels Zinkstaub entgeht bekanntlich ein wesentlicher Bruchtheil der angewandten schwefligen Säure der Reduction dadurch, dass neutrales Natriumsulfit und Sulfit des Zinks gebildet werden. Dieser Bruchtheil beträgt nach den früheren Ermittlungen des Einen von uns²⁾ fast die Hälfte. Demgemäss enthält das Reactionsgemisch mehr Natrium, als dem gebildeten Natriumhydrosulfit entspricht. Es sind daher mehrfache Versuche gemacht worden, die Ausbeute an hydroschwefliger Säure durch successiven Zusatz von Säuren [Salzsäure³⁾, Essigsäure, Schwefelsäure⁴⁾] zu verbessern, aber nur mit theilweisem Erfolg.

Ein ausgezeichnetes Resultat wird dagegen erzielt, wenn man bei der Reaction mit Zinkstaub die im Natriumbisulfit enthaltene Menge schwefliger Säure noch um ein weiteres Quantum freier Säure vermehrt, und zwar zweckmässig um die Hälfte. Alsdann erreicht man eine praktisch vollständige Umwandlung des angewandten Natriumbisulfits in Natriumhydrosulfit und zugleich gerade das richtige Atomverhältniss zwischen Natrium und hydroschwefliger Säure. Die Reaction lässt sich nunmehr schematisch durch die Gleichung wiedergeben:



¹⁾ Auf diese soll weiter unten zurückgekommen werden.

²⁾ A. Bernthsen, Ann. d. Chem. 211, 292 ff.

³⁾ 1, c. Bd. 208, 170.

⁴⁾ C. Grossmann, D. R.-P. Nr. 84507 vom 18. Juli 1894 (erloschen).

wobei indess zunächst noch die beiden Metalle auf die beiden Säuren vertheilt, also auch Zinkhydrosulfit (bezw. ein Zinknatriumhydrosulfit) und Natriumsulfit (bezw. Zinknatriumsulfit) gebildet sind.

Versetzt man dann das Reaktionsgemisch mit der hinreichenden Menge Kalkmilch, so gehen Zink, Calcium und die schweflige Säure in den Niederschlag, und die Lösung enthält nunmehr das gesammte Natrium und alle gebildete hydroschweflige Säure in Form von Natriumhydrosulfit. Man kann auf diese Weise, zumal wenn man die schweflige Säure gasförmig verwendet, technische Hydrosulfitlösungen von 15—16° Bé. herstellen, von denen 10 kg fast 2 kg Indigo zu reduciren vermögen.

Werden diese oder überhaupt nicht zu verdünnte Lösungen von Natriumhydrosulfit mit Kochsalz versetzt, so scheidet sich ersteres Salz in fester Form ab. Es kann schön krystallisirt erhalten werden, wenn man die geeignete Menge Kochsalz in der warmen Flüssigkeit auflöst und diese dann langsam erkalten lässt. Um es in haltbarer Form zu gewinnen, wird nach dem Filtriren unter Luftabschluss die anhängende Mutterlauge zweckmässig durch erst wässriges, dann reines Aceton verdrängt und dann das Salz im Vacuum getrocknet.

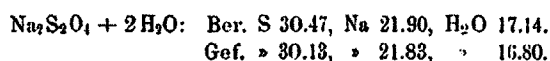
In ähnlicher Weise geben Hydrosulfitlösungen bei Zusatz überschüssiger Natronlauge eine krystallisirte Salzausscheidung.

Schon die Gewichtsmenge des hydroschwefligsauren Natriums, welches in vorbeschriebener Weise durch Kochsalz ausgesalzen werden kann, spricht für die Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, indem sie ca. doppelt so gross ist, als sie gemäss der Formel NaHSO_2 sein könnte.

Mit jener Formel stimmen nun auch die directen Analysen des festen Salzes auf's beste überein, wobei sich zugleich ergibt, dass es zwei Moleküle Krystallwasser enthält.

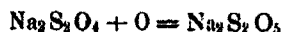
Bei diesen Analysen wurde der Schwefel bestimmt als Schwefelsäure nach Oxydation durch Brom, und das Krystallwasser durch Erhitzen des Salzes auf 120° in einem trocknen (durch Passiren concentrirter, alkalischer Hydrosulfitlösung sauerstofffrei gemachten) Strom von Leuchtgas und Absorption des entweichenden Wassers im Chlorcalciumrohr.

Man erhielt so:



Desgleichen ergab die Bestimmung des Reactionswerthes des Salzes gegenüber Indigo in sulfirter Form — welche selbstredend mit allen Cautelen unter völligem Luftabschluss auszuführen ist — einen Gehalt des Salzes von 99.5 qCt. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (1 Molekül Indigo = 262 Thln. entspricht einem Molekül $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 210$ Theilen).

Wiederum im Einklang mit der durch die Analysen nunmehr festgestellten Formel des Salzes¹⁾ steht sein Verhalten bei der Oxydation an der Luft. Es wird dabei nach der Gleichung:



zunächst pyroschwefligsaures Natrium gebildet, welches an der Luft schweflige Säure abgibt und zur Bildung neutralen, schwefligsauren Natriums Alkalizusatz erfordert. Gemäss der Rechnung bedarf es hierzu zweier Mol.-Gew. Aetznatron, und das Experiment bestätigt diese Betrachtung: eine mit überschüssiger Normal-Natronlauge versetzte Hydrosulfitlösung hat nach dem Durchleiten von Luft bis zum Verschwinden des Reduktionsvermögens gegenüber Indigo die zwei Molekülen entsprechende Menge Natrium gebunden.

Das krystallisirte Natriumhydrosulfit bildet dünne glasglänzende Prismen, welche bis zu 1½ cm gross erhalten wurden. Dieselben halten sich mehrere Tage lang an der Luft ziemlich unverändert, verwittern jedoch und oxydiren sich allmählich. In feuchtem Zustande geht die Oxydation des Salzes an der Luft heftig und unter starker Selbsterwärmung vor sich. In geschlossenen Gefässen verliert das trockene Salz bei monatelangem Aufbewahren nur wenig an Reduktionswerth. Bei beginnender Rothgluth schmilzt das entwässerte Salz und brennt mit blauer Flamme unter Entwicklung von Schwefeldioxyd.

Das oben besprochene Verfahren zur Darstellung von Hydrosulfitlösungen und von festem Hydrosulfit ist von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zu Patent angemeldet bezw. patentirt worden; die deutschen Anmeldungen tragen das Datum des 23. Mai 1899.

Seitdem ist im October v. Js. eine Arbeit von Arnold Nabl²⁾ über das Zinkhydrosulfit erschienen, welche mit dem Mitgetheilten in Einklang steht. Es gelang dem genannten Autor, durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf granulirtes Zink in absolutem Alkohol das Zinkhydrosulfit in fester Form zu gewinnen und für dasselbe die seiner Zeit von Bernthsen durch Analyse der Lösung ermittelte Formel ZnS_2O_4 durch directe Analyse bestens zu bestätigen.

Die auf Schützenberger's — nunmehr wohl endgültig beseitigte — Formel gebauten Publicationen von Grossmann³⁾, welche bereits Divers⁴⁾ sehr zutreffend kritisirt hat — und neuerdings von Prud'homme⁵⁾ bedürfen begreiflicherweise jetzt einer Revision, die indess den genannten Autoren überlassen bleiben kann. Es soll

¹⁾ Uebrigens auch mit der früheren Formel.

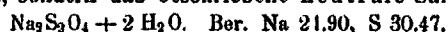
²⁾ Wiener Monatshefte für Chemie, Augustheft, pag. 679 ff.

³⁾ Oben citirt.

⁴⁾ Ed. Divers, Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1899, pag. 451.

daher hier lediglich auf diejenigen Angaben Grossmann's eingegangen werden, nach welchen zwei Reihen von Hydrosulfiten, neutrale und saure, existiren sollen (denen er die Formel $MeHSO_2$ und Me_2SO_2 zuschreibt). Es bedarf keiner besonderen Erwähnung, dass auch die Formel $H_2S_2O_4$ der hydroschwefligen Säure zwei Reihen von Salzen als möglich erscheinen liesse, welche, falls sie beide existirten, den Formeln $MeHS_2O_4$ und $Me_2S_2O_4$ entsprechen könnten. Jedoch haben wir keine Bestätigung dafür finden können, dass ausser den neutralen Natrium-, Calcium-, Zink- etc. -Salzen der hydroschwefligen Säure und entsprechenden Doppelsalzen thatsächlich auch saure Salze existiren¹⁾.

Zunächst sind die angeblichen Löslichkeitsdifferenzen zwischen den sogenannten »sauren« und »neutralen« Hydrosulfiten des Baryums, Calciums, Zinks etc. nicht mit reinen Hydrosulfit-Lösungen, sondern mit rohen, Sulfiten und Zinksalze enthaltenden Laugen festgestellt (so dass Doppelsalze entstehen können); sie sind auch nicht mit maassgeblichen analytischen Daten belegt und dürfen daher ausser Betracht bleiben. Ferner ist es nicht zutreffend, dass die fertige Reaktionslösung von Zink auf Natriumbisulfit noch sauer sei und eine bestimmte Menge Alkali zur Neutralisation verbräuche, aus welcher Beobachtung Grossmann schliessen will, die Lösung enthalte ein saures Salz. Vielmehr wird aus der Lösung — selbstredend kann nur eine solche in Betracht kommen, welche unter völligem Luftabschluss hergestellt ist und untersucht wird — in Uebereinstimmung mit den früheren Angaben von A. Bernthsen schon durch Zusatz weniger Tropfen Alkali ein Niederschlag (von Zinkhydroxyd) abgetrennt²⁾. Schliesslich kann man auch aus der directen Reaktionslösung ein Natriumhydrosulfit aussalzen, dessen Analyse zeigt, dass es kein saures, sondern das beschriebene neutrale Salz ist.



Gef. » 21.74, » 30.16.

Selbstredend haben wir nicht unterlassen, zu untersuchen, ob aus dem reinen neutralen Natriumsalz etwa durch Zusatz der berechneten Menge einer Säure, speciell Schwefelsäure, ein saures Salz darstellbar sei. Es zeigte sich indess, dass gleich die ersten Tropfen zugesetzter Säure eine Rothfärbung der Flüssigkeit und beim Stehen die Ab-

¹⁾ Es kann nicht zugegeben werden, dass die von Grossmann beobachtete Schwerlöslichkeit des »neutralen« Calcium- und Baryum-Salzes einigen Angaben von Bernthsen widerspreche. Denn diese Salze waren löslich genug in den betreffenden Flüssigkeiten, um letzterem Autor die Analyse derselben zu gestatten, und nur hierum handelte es sich damals.

²⁾ Grossmann's widersprechende Beobachtung dürfte sich dadurch erklären, dass bei seiner Titration Luft zutreten und sich somit, wie oben besprochen, Pyrosulfit bzw. Bisulfit bilden konnte.

scheidung von Schwefel bewirken — eine Wahrnehmung, die für die sofortige Bildung freier hydroschwefliger Säure und somit gegen die Existenz eines sauren Natriumhydrosulfits (NaHS_2O_4) spricht.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass erneut, aber ohne Erfolg versucht worden ist, einen Zusammenhang zwischen dem Schwefelsesquioxid Weber's, welches nach der ihm beigelegten Formel S_2O_3 als das Anhydrid der hydroschwefligen Säure erscheinen könnte, und letzterer Säure selbst experimentell nachzuweisen.

Chemisches Laboratorium der

Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh.

15. J. A. Widtsoe und B. Tollens: Ueber Arabinose, Xylose und Fucose aus Traganth¹⁾.

(Eingegangen am 5. Januar.)

I. Einleitung und Uebersicht der Resultate.

Vor längerer Zeit hat v. Sandersleben²⁾ aus dem Traganthgummi durch Hydrolyse mittels verdünnter Schwefelsäure Arabinose, also eine der beiden bisher aus Naturproduction hergestellten Pentosen erhalten, und hiedurch ist erwiesen, dass im Traganth die Muttersubstanzen der Pentosen, die Pentosane, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$, vortreten sind.

Auffällig war, dass v. Sandersleben nur wenig Arabinose gewonnen hat, und dass bei Versuchen, welche schon vor Jahren im hiesigen agricultur-chemischen Laboratorium³⁾ angestellt sind, ebenfalls, und zwar neben grösseren Quantitäten Syrup, welche nicht krystallisirten, nur geringe Mengen eines krystallisirten Zuckers⁴⁾ gewonnen werden konnten, denn nach der jetzt viel angewendeten Probe auf die Muttersubstanzen, welche bei dem Erhitzen mit Säuren hydrolytisch Pentosen liefern, d. h. auf die Pentosane, durch Destillation mit Salzsäure und Bestimmung des hierbei entstandenen Furfurols, hat sich herausgestellt, dass der Traganth recht viel Pentosane⁵⁾ enthält, und es war deshalb zu vermuthen, dass die Pentosane des Traganth bei der Hydrolyse neben Arabinose auch andere, vielleicht weniger leicht als Arabinose krystallisirende Pentosen liefern.

¹⁾ Auszug aus der Inaugural-Dissertation von Dr. Widtsoe, Göttingen 1899.

²⁾ Sachs, phyto-chemische Untersuchungen S. 90.

³⁾ S. landwirthschaftliche Versuchs-Stationen 39, 431.

⁴⁾ Ich weiss nicht, ob damals der Zucker polarisirt worden ist.

⁵⁾ Flint und Tollens fanden 32,8 pCt. Pentosan in der von ihnen untersuchten Traganthprobe. (Diese Berichte 25, 2917).

Von anderen Pentosen ist aus den Stoffen der Natur bis jetzt nur die Xylose hergestellt worden (aus Holzgummi, Jute, Luffah, Stroh, Biertrebern, Schleim- und Pectin-Arten¹⁾), zum Theil neben Arabinose); Ribose und ähnliche Pentosen, welche bis jetzt nicht in krystallisirtem Zustande bekannt sind, wurden dagegen noch nicht erhalten, wenn man auch vermuthen kann, dass die Muttersubstanzen dieser Pentosen in der Natur, und so vielleicht auch im Traganth, vorhanden seien.

Ferner aber konnten auch noch Glykosen ganz anderer Art aus dem Traganth entstehen.

Um diesen Fragen näher zu treten, haben wir Traganth verschiedener Art der Hydrolyse unterworfen, und es ist uns gelungen, aus einigen Sorten Arabinose, aus anderen Sorten Xylose rein und krystallisirt herzustellen und als solche zu charakterisiren. Ferner aber haben wir neben diesen Pentosen auch eine Methyl-Pentose, die Fuco-, welche von Günther und Tollens aus Seetang isolirt war, gewonnen, und der Vergleich dieser Fuco- aus Traganth mit der von uns aus Seetang neu hergestellten Fuco- ergab völlige Identität beider Substanzen.

Wie die länger bekannte Methyl-Pentose, die Rhamnose, liefert die Fuco- beim Destilliren mit Salzsäure Methyl-Furfurol, und es ist uns gelungen (neben Furfurol) Methyl-Furfurol in den Destillationsproducten des Traganths mit Salzsäure nachzuweisen.

Dies hat uns dahin geführt, die Reactionen zur Auffindung des Methylfurfurols zu verbessern und zu vervollständigen, und, ausgerüstet mit diesen Reactionen, Methyl-Furfurol in den Producten der Destillation vieler Naturproducte nachzuweisen, und somit die Gegenwart von Methyl-Pentosen in diesen Stoffen und die ziemlich weite Verbreitung der Methyl-Pentosen in der Natur festzustellen. (Siehe die folgende Abhandlung).

II. Hydrolyse von fünf verschiedenen Sorten Traganth-Gummi.

A. Gewinnung von Arabinose und Xylose.

Von den HHrn. Jordan & Faust und Dr. Münder, beide in Göttingen, sind nach und nach 5 Sorten Traganth bezogen worden, welche zum Theil von den HHrn. Gehe & Co. in Dresden stammen. No. I, II, III waren bester weisser Blätter-Traganth, No. IV und V geringere, gelbe und bräunliche Qualitäten, welche nicht aus

¹⁾ Siehe hierüber z. B. C. Schulze und Tollens, landwirthschaftliche Versuchs-Stationen 40, S. 369, 381, 383; Stone und Tollens, Ann. d. Chem. 249, 227, landwirthschaftliche Versuchs-Stationen 39, 432.

fachen Blättchen, sondern aus mehr unregelmässigen Stückchen bestanden.

Alle lieferten grosse Mengen Phloroglucid-Niederschlag, als sie mit Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht destillirt und die Destillate mit Phloroglucin nach der Methode von Krüger und Tollens gefällt wurden; hierbei wurde so verfahren, wie kürzlich im agriculturchemischen Laboratorium von Dr. Rimbach und E. Kröber näher präcisirt worden ist. Die Zahlen des gewogenen Pentosans wurden mittels einer bald zu veröffentlichenden Tabelle von E. Kröber auf Pentosan berechnet. (Auf Methyl-Furfurol und somit Methyl-Pentosan wurde hierbei einstweilen keine Rücksicht genommen).

So wurden folgende Zahlen erhalten:

Tragantb-Sorten	Farbe	Wassergehalt des Traganths	Pentosan (und Methyl-Pentosan)
I	weiss	15.37 pCt.	44.6 pCt.
II	»	nicht bestimmt	38.1 »
III	»	»	43.3 »
IV	braun	14.64 pCt.	50.5 »
V	»	nicht bestimmt	51.8 »
VI ¹⁾	weiss	16.39 pCt.	45.2 »

Allgemeine Methode der Hydrolyse.

Auf je 500 g des Traganths²⁾ wurden 4000 ccm Wasser und 120 g concentrirter Schwefelsäure in Porzellanschalen gegossen. Die Masse wurde unter häufigem Umrühren an einem warmen Orte sich selbst überlassen, bis sie gut gequollen war, und darauf in einem sogenannten Chlortopf aus Porzellan mit in den Deckel des Topfes eingefügtem, einen halben Meter langem, als Rückflusskühler wirkendem Glasrohre in einem kochenden Wasserkessel ca. 10 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Nach ca. 3 Stdn. war die Masse dünnflüssig, und am Ende der angegebenen Zeit war der Inhalt des Topfes eine stark nach Furfurol riechende, mehr oder weniger dunkle Flüssigkeit, in welcher die später als sogenannte »Cellulose aus Traganths« beschriebenen Flocken suspendirt waren.

Die Filtrate wurden mit Calciumcarbonat neutralisirt, vom Gyps abfiltrirt und gepresst, eingedampft, mit Alkohol mehrfach von Gyps, Gummi etc. gereinigt und wieder zum dünnen Syrup concentrirt.

Das Eindampfen geschah bei den Proben I und III im Wasserbade unter Rühren, bei II, IV und V dagegen im Vacuum, und wir haben uns bei dieser Gelegenheit wieder von dem grossen Vortheil,

¹⁾ No. VI ist eine Probe weissen Traganths, welche uns aus München geschickt worden war.

²⁾ Es wurden angewandt: von I 500 g, II 350 g, III 300 g, IV 300 g, V 1000 g.

welchen die Verdampfung im Vacuum sowohl in Hinsicht der Schnelligkeit des Arbeitens als auch in Hinsicht der Verminderung von Zersetzungen liefert, überzeugt¹⁾.

Die so erhaltenen Syrupe krystallisirten z. Th. von selbst, z. Th. — und zwar zuweilen erst nach neuem Auflösen in Alkohol in der Wärme, dem Abgiessen von beim Erkalten ausgeschiedenem Gummi und neuem Concentriren — erst nach dem Impfen mit der darin enthaltenen Zuckerart, wobei Impfung mit anderem Zucker ganz wirkungslos blieb²⁾.

Nach dem Stehen während zwei oder drei Wochen, wobei täglich die Masse gut umgerührt wurde, verdünnten wir die Krystall- und

¹⁾ Zum Verdampfen von Flüssigkeiten im Vacuum benutze ich seit lange mit dem besten Erfolg den von Soxhlet (Chemiker-Zeitung 1894, S. 721) beschriebenen Apparat in einfacherer Form.

Ein gegen 5 L fassender starker Rundkolben mit längerem Halse wird in schräger Stellung auf einem Wasserkessel von passender Oeffnung im Wasserdampf erhitzt. Die im Kolben entwickelten Dämpfe gehen durch ein den Kautschukstopfen passirendes gebogenes Glasrohr in einen senkrecht auf einer 2-halsigen Flasche stehenden Kühler, und die condensirte Flüssigkeit fließt in die Flasche, aus welcher die Strahlpumpe durch ein Zwischengefäß die Luft fortsaugt.

Einem sehr wirksamen Kühler habe ich mir von dem hiesigen Mechaniker Apel durch Biegung eines 4 m langen, im innern 6–7 mm weiten Kupferrohres zur eng aneinander schliessenden Spirale und Einsetzen derselben in einen kupfernen Mantel, durch welchen Wasser geleitet wird, herstellen lassen.

Das Glasrohr, durch welches die Dämpfe in den Kühler gelangen, besteht aus 2 durch einen dicken, einige Centimeter langen Kautschukschlauch verbundenen Stücken. Ein neben demselben den Kautschukstopfen durchsetzendes, enges, mit Kautschukröhrchen und Quetschhahn versehenes Glasrohr erlaubt das Einlassen von Luft oder Flüssigkeit in den Destillationskolben.

Beim Concentriren von wässrigen Flüssigkeiten fließt das condensirte Wasser in schnell sich folgenden Tropfen in die 2-halsige Flasche, und beim Abdestilliren alkoholischer Flüssigkeiten der Alkohol in continuirlichem Strahle.

Zu heftiges Aufschäumen der Flüssigkeiten, wie es besonders am Anfange der Verdampfung zuweilen auftritt, meistert man durch momentanes Zusammendrücken des Kautschukschlauchs, welcher die beiden Hälften des Dampfableitungsrohrs verbindet, oder wohl auch mit etwas Paraffin.

²⁾ Wir bringen, um zu sehen, ob in dem betreffenden Syrup Krystallbildung möglich ist, je einen Tropfen des Syrupe auf Mikroskop-Objectträger, bringen mit einer Nadel je eine kaum sichtbare Spur der verschiedenen Zuckerarten in den Rand des Tropfens und beobachten unter dem Mikroskop, ob nach Stunden oder Tagen die eingebrachten Krystalle verschwinden oder ob sich um die letzteren neue Krystalle bilden, wobei Beobachtung im polarisirten Lichte sehr förderlich ist. Mit dem Krystalle enthaltenden Tropfen wird dann die ganze Menge des Syrupe geimpft.

Tollens.

Syrup-Gemenge mit wenig ca. 30-procentigem Alkohol, sogen sie auf einer mit Papier bedeckten Saugplatte oder Nutsche ab und waschen die erhaltene krystallinische Masse mit wenig schwachem Alkohol nach.

Jetzt war das Umkrystallisiren auf gewöhnliche Weise leicht auszuführen, und mit Hülfe von Blutkohle wurden die Producte rein und weiss erhalten.

Alle diese Zuckerarten gaben die gewöhnlichen Pentosen-Reactionen mit Phloroglucin und Salzsäure.

Zur Prüfung auf das optische Verhalten benutzten wir den Quarzkeil-Halbschatten-Apparat von Schmidt und Hänsch und meistens das 20 cm-Rohr und zur Lösung ein 20 ccm-Kölbehen.

a) Traganth No. I.

Der Zucker aus Traganth No. I erwies sich hierbei als Xylose, denn seine Drehung war nach

$$[\alpha]_D = \frac{4.56 \cdot 0.346 \cdot 20}{0.8382 \cdot 2} = + 18.8^\circ,$$

also diejenige, welche der Xylose zukommt.

b) Traganth No. II.

Der nicht ganz so gut gereinigte Zucker gab

$$[\alpha]_D = \frac{3.63 \cdot 0.346 \cdot 20}{0.7824 \cdot 2} = + 16^\circ,$$

woraus ebenfalls auf Xylose zu schliessen war.

c) Traganth No. III.

$$[\alpha]_D = \frac{7.54 \cdot 0.346 \cdot 20}{1.356 \cdot 2} = + 19.0^\circ.$$

Immer war Birotation vorhanden.

Alle drei Proben gaben ferner mit Brom und Cadmiumcarbonat die Bertrand'sche Xylose-Reaction, d. h. Krystalle des Xylonsäure-Bromcadmiumsalzes¹⁾. No. I wurde auch mit Phenylhydrazin-Chlorhydrat und Natriumacetat geprüft und gab bei 156° schmelzendes Pentosazon.

¹⁾ Mehrfach hat Hr. Dr. Widtsoe bei seinen Arbeiten die von Bertrand (Bull. Soc. chim. [3], 5, 546, 554) angegebene Reaction zur Auffindung der Xylose angewandt, welche auf der Abscheidung des krystallisirten Doppelsalzes von xylonsaurem Cadmium mit Bromcadmium beruht und sehr charakteristisch ist.

Hierbei hat er auf folgende Weise die besten Resultate erhalten:

In die Mischung von 0.2 g Substanz, welche als Xylose angesprochen wird, mit 1 ccm Wasser und 0.5 g Cadmiumcarbonat bringt man 0.25 g Brom (7-8 Tropfen), erwärmt im Probirglase ganz gelinde und lässt 8-12 Stunden im lose verkorkten Probirglase stehen, verdampft dann in einem Schälchen fast zur Trockne, löst in 4-5 ccm Wasser, filtrirt, dampft wieder bis fast zur Trockne und setzt 1 ccm Alkohol zu.

Bald scheidet sich das krystallisirte Salz ab, und nach 3-4 Stunden sieht man unter dem Mikroskop charakteristische, schmalere oder breitere

Im Gegensatz zu den Zuckern aus den Traganth-Sorten I, II, III, welche sich als Xylose erwiesen hatten, zeigte sich bei den Zuckern aus IV und V, dass sie Arabinose waren, denn die Polarisation stimmt befriedigend zu derjenigen der Arabinose (104–105°).

d) Traganth No. IV.

$$[\alpha]_D = \frac{25.1 \cdot 0.346 \cdot 20}{0.839 \cdot 2} = +103.5^\circ,$$

$$[\alpha]_D = \frac{37.0 \cdot 0.346 \cdot 20}{1.237 \cdot 2} = +103.5^\circ.$$

Der Zucker gab ein bei 158° schmelzendes Osazon.

Die Bertrand'sche Reaction trat nicht ein.

e) Traganth No. V.

Der Zucker war weniger gut gereinigt worden.

$$[\alpha]_D = \frac{17.2 \cdot 0.346 \cdot 20}{0.5912 \cdot 2} = +100.7^\circ.$$

Multirotation war vorhanden.

Aus diesen Beobachtungen folgt mit Sicherheit, dass einige Handelsorten des Traganths hydrolytisch Arabinose, andere dagegen Xylose geben, und zwar haben die drei von uns untersuchten, weisse Blätter bildenden Sorten Xylose gegeben, die beiden braunen Sorten Arabinose, und es ist weiter zu schliessen, dass v. Sandersleben, welcher aus dem von ihm untersuchten Traganth Arabinose erhielt, mit einer braunen Sorte gearbeitet hat.

Die Quantitäten, welche wir an Arabinose, resp. an Xylose erhalten haben, sind zwar erheblich, aber doch nicht bedeutend gewesen, so haben wir aus No. III (300 g) 4 g reine Xylose, aus No. V (1000 g) etwas mehr als 38 g reine Arabinose erhalten, und

Nadeln, welche zuweilen wetzsteinartig und auch wohl sternförmig verwachsen sind.

Ist der Niederschlag amorph, so muss man versuchen, ihn durch Wiederauflösen in heissem Wasser zu krystallisiren, denn nur die Entstehung von Krystallen ist ein Beweis für die Anwesenheit von Xylose.

Wenn die auf Xylose zu prüfende Substanz unrein ist, muss man weniger Brom nehmen und vielleicht mehrere Proben mit wechselnden Mengen Brom anstellen, auch dauert bei solchen Substanzen die Abscheidung der Krystalle länger, als bei reinen Stoffen.

Mit reiner Xylose, mit den Syrupen aus weissem Traganth, mit hydrolysirtem Holzgummi (nicht mit dem Holzgummi selbst) ist es stets gelungen, die Krystalle des Doppelsalzes zu erzielen, ebenso mit einem Zucker von $[\alpha]_D = +51.5^\circ$, welcher von der früheren Untersuchung von Stone und Tollens (Ann. d. Chem. 240, 243) herrührt, und dies ist im Einklange mit dem Ausspruch von St. und T., dass dieser Zucker ein Gemenge von Arabinose und Xylose sei. Arabinose giebt keine Krystalle. Die Krystalle verwittern beim Trocknen.

es ist natürlich ferner eine bedeutende Menge dieser Zuckerarten in den Syrupen geblieben.

Darüber, ob ausser den Pentosen, welche wir in Krystallen gewonnen haben, noch andere Pentosen vorhanden gewesen sind oder nicht, ob also aus dem weissen Traganth neben Xylose noch Arabinose, oder aus dem braunen Traganth neben Arabinose noch Xylose entsteht, geben unsere Versuche keinen Aufschluss. Voraussichtlich ist, wenn beide Pentosen in den Syrupen vorhanden sind, die nicht von uns gewonnene in geringerer Menge, als die durch Krystallisation abgeschiedene, vertreten gewesen.

B) Gewinnung von Fucose aus Traganth.

Um über die Zuckerarten, welche in den von den Krystallen abgesogenen, darauf wieder zum Syrup eingeengten Flüssigkeiten enthalten gewesen sind, Aufschluss zu gewinnen, erhitzen wir 2 g des Syrups vom Traganth I mit 2 g salzsaurem Phenylhydrazin, 3 g essigsaurem Natrium und 30 ccm Wasser im Wasserbade und filtrirten nach $\frac{1}{2}$ Stunde eine reichliche Menge Osazon ab, welche mit Wasser ausgewaschen wurde. Kochen mit Wasser und Abfiltriren durch einen Heisswassertrichter, lieferte einen ungelösten und einen gelösten, sich beim Erkalten abscheidenden Theil. Der ungelöste Theil liess sich nicht aus Wasser und aus 95-procentigem Alkohol, wohl aber aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisiren und schmolz dann bei 155°, der in Wasser gelöst gewesene schmolz bei 150—155°. Hieraus lässt sich schliessen, dass gegen 156° schmelzende Osazone der Pentosen in dem löslicheren Antheil der Fällung vorhanden gewesen sind. Neben diesen ist das schwerer lösliche Osazon eines anderen Zuckers, aber höchstens in sehr geringer Menge diejenigen der Glucose, Mannose oder Galactose gegenwärtig gewesen, denn Glucosazon schmilzt bei 204—205° und Galactosazon bei 193°. (Siehe übrigens weiter unten.) Hierauf suchten wir in der Kälte mit *p*-Bromphenylhydrazin (von Kahlbaum) ein Hydrazon zu fällen, da Arabinose hiermit in der Kälte nach E. Fischer¹⁾ ein Hydrazon liefert.

20 g Syrup, 16 g *p*-Bromphenylhydrazin, 40 ccm Essigsäure, 60 ccm Wasser gaben nach einigen Stunden Stehens bei gewöhnlicher Temperatur eine dicke, krystallinisch erscheinende Fällung, welche abgesogen, mit etwas Aether vermischt und wieder abgesogen wurde.

Der in 95-procentigem Alkohol schwer und in 50-procentigem Alkohol leicht lösliche Niederschlag wurde aus 75-procentigem Alkohol

¹⁾ Diese Berichte 27, 2490; s. a. Naumann, Würzburger Dissertation 1892.

mehrmale umkrystallisirt und lieferte so hübsche perlmutterglänzende Schuppen, welche bei 181—183° schmolzen.

Da nach E. Fischer das Arabinose-*p*-Bromphenylhydrazon bei 162° schmilzt und diese Differenz gegenüber 181° etwas gross schien, haben wir nach der vortrefflichen und bequemen Methode von Herzfeld¹⁾ und de Witt²⁾ aus dem Hydrazon mittels Benzaldehyd den Zucker abgeschieden und ihn untersucht.

6.5 g des Hydrazons, 16 g 95-procentiger Alkohol, 6.5 g Wasser, 7 g Benzaldehyd wurden im Wasserbade am Rückflusskühler während einer Stunde gekocht, hierbei löste sich das Hydrazon schnell, und beim Erkalten schieden sich bei 110—115° schmelzende Nadeln aus³⁾. Das Filtrat hiervon wurde viermal mit Aether ausgeschüttelt, mit Blutkohle erwärmt und lieferte nach dem Einengen einen Syrup, welcher einerseits mit Arabinose, andererseits mit Xylose geimpft wurde, aber hiermit keine Krystallisation zeigte. Nach einigen Stunden aber erschienen mikroskopische Blättchen, und am folgenden Morgen war die Masse fast trocken.

Da eine Probe derselben mit Pbloroglucin und Salzsäure zwar Gelb- und Roth-Färbung und schliesslich Huminabscheidung, aber nicht das charakteristische Pentosen-Spectrum gab, lag keine Pentose vor, und bei der optischen Untersuchung zeigte sich dann auch nicht die Rechts-Drehung der Xylose (+ 18—19°) oder der Arabinose (+ 104—105°) sondern starke Linksdrehung:

$$[\alpha]_D = - \frac{24.4 \cdot 0.346 \cdot 20}{1.1603 \cdot 2} = - 72.8^\circ,$$

und diese Linksdrehung erinnerte an die Zahl $[\alpha]_D = 76-77^\circ$, welche Günther und Tollens⁴⁾ für die Fucose aus Seetang angegeben haben.

Nach Angabe von G. und T. wurden nun 2 g des ursprünglichen Syrups, 1 g Phenylhydrazin, 2 g Wasser gemischt und schon nach 10 Minuten Anfänge von Krystallisation bemerkt; nach 30 Minuten war die Masse fast fest.

Nach dem Absaugen, Zerreiben mit Aether, neuem Absaugen und Umkrystallisiren aus 95-procentigem Alkohol war der Schmelzpunkt 168—170°, während G. und T. für das Fucose-Phenylhydrazon 170—172° angeben.

¹⁾ Diese Berichte 28, 440; Ann. d. Chem. 288, 144.

²⁾ Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenzucker-Industrie d. d. R. 1895, II, S. 794.

³⁾ Diese Beobachtung muss wiederholt werden, denn ein so niedrig liegender Schmelzpunkt ist für das doch wahrscheinlich vorliegende Bromphenylhydrazon des Benzaldehyds unwahrscheinlich.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 271, 86.

Ein Versuch mit grösseren Mengen Syrup ergab ein bei 170° schmelzendes Hydrazon.

10 g dieses Hydrazons wurden durch Erhitzen mit 25 g 95-procentigem Alkohol, 8 g Wasser, 10 g Benzaldehyd wie oben durch einstündiges Erhitzen im Wasserbade zersetzt, von dem bei 154–155° schmelzenden Benzaldehyd-Hydrazon abgesogen, mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Entfärben eingedampft. Es wurden Krystalle gewonnen, welche nach dem Reinigen eine spezifische Linksdrehung von 73.4° zeigten.

$$[\alpha]_D = - \frac{16.32 \cdot 0.346 \cdot 20}{0.769 \cdot 2} = - 73.4^\circ.$$

Es war also durch Fällung sowohl mit *p*-Bromphenylhydrazin als auch mit Phenylhydrazin derselbe Zucker gefällt worden.

Aus dem Syrup von Traganth II wurde durch Phenylhydrazin ein Niederschlag gefällt, welcher einen Zucker von $[\alpha]_D = - 72.7^\circ$ lieferte. Aus dem Syrup von Traganth III wurde ein Phenylhydrazon vom Schmp. 170° und ein bei 183° schmelzendes *p*-Bromphenylhydrazon gewonnen.

Aus dem Syrup von Traganth IV, welcher unreiner als die vorigen erschien, wurden, wenn auch schwieriger, dieselben beiden Hydrazone gewonnen.

Aus dem 180 g betragenden Syrup von Traganth V wurden ebenfalls das Phenylhydrazon und der Zucker hergestellt und für den Letzteren $[\alpha]_D = - 74.5^\circ$ gefunden. Der Zucker lieferte mit *p*-Bromphenylhydrazin das bei 183° schmelzende Hydrazon.

Die Ausbeuten an Zucker waren, auf den ursprünglich angewandten Traganth berechnet, übrigens ziemlich gering.

Die Sorte III hatte am meisten, d. h. 8 g Fucose aus 300 g geliefert, Sorte V 5.5 g aus 1000 g, und es scheint, dass die weissen Traganthsorten mehr dieses Zuckers geliefert haben, als die braunen. Die zusammengemengten Zuckerproben wurden nun noch einmal mit Blutkohle umkrystallisiert, worauf $[\alpha]_D = - 73.4^\circ$ und 73.2° . Auch wurde noch einmal das *p*-Bromphenylhydrazon vom Schmp. 183° hergestellt und analysiert.

0.3218 g gaben 22.8 ccm Stickstoff bei 10° und 746 mm = 8.32 pCt., während $C_{12}H_{17}BrN_2O_4$ 8.41 pCt. N verlangt.

Beim Destilliren mit Salzsäure lieferte der Zucker Methylfurfurol, welches durch die Maquenne'sche Probe (s. u.), die Spectral-Reaction (s. u.) und durch die Entstehung eines rothen Niederschlages mit Phloroglucin nachgewiesen wurde.

Obgleich nach den obigen Resultaten die Identität des beschriebenen, aus Traganth erhaltenen Zuckers mit Fucose fast gewiss war, blieb doch noch ein Unterschied zwischen den obigen Polarisationen, welche sich zwischen $- 72^\circ$ und 74.5° bewegen, und

der Angabe von Günther und Tollens für Fucose aus Seetang (76—77°¹⁾), und wünschenswerth blieb, um diese Differenz aufzuklären, die Neuherstellung der Fucose aus Seetang und die Vergleichung der beiden Zucker.

C) Gewinnung von Fucose aus Seetang.

Eine grössere Menge *Fucus serratus* verdanken wir der freundlichen Vermittelung des Herrn Dr. Kuckuk in Helgoland. Von diesem *Fucus* haben wir nach den Angaben von Bieler²⁾, Günther³⁾ und Tollens je 4 kg verarbeitet, indem wir erst durch Digestion mit verdünnter Salzsäure und gutes Auswaschen mit Wasser hierin lösliche Stoffe entfernten, dann abpressten und den feuchten dunkelgrünen Rückstand mit 5 Litern 5-procentiger Schwefelsäure 11 Stunden lang im Porzellantopf im Wasserbade kochten.

Die dann abgepressten⁴⁾, wie gewöhnlich mit Calciumcarbonat entsäuerten, im Vacuum eingedampften, mit Alkohol von Gummi etc. befreiten Flüssigkeiten lieferten schliesslich 77 g Syrup, welcher weder mit Arabinose, noch mit Xylose, Glucose, Galactose oder Rhamnose beim Impfen Krystalle gab, aber mit Fucose Spuren von Vermehrung der eingimpften Krystalle zeigte.

Mit 36 g Phenylhydrazin und 30 g Wasser wurde das Phenylhydrazon gefällt, welches 28.5 g wog.

Es wurde mit Benzaldehyd zersetzt und lieferte schliesslich 3 g reine Fucose. Aus einer zweiten Portion von 4 kg *Fucus* wurden 3.5 g reine Fucose erhalten.

I. Die Polarisation des Zuckers aus der ersten Portion gab

$$[\alpha]_D = - \frac{20.78 \cdot 0.346 \cdot 20}{0.9736 \cdot 2} = - 73.8^\circ.$$

II. Zucker von der zweiten Portion gab

$$[\alpha]_D = - \frac{19.33 \cdot 0.346 \cdot 20}{0.904 \cdot 2} = - 74.4^{05}.$$

Die Polarisation ist also etwas niedriger als — 77° und völlig identisch mit derjenigen des Zuckers aus Traganth gefun-

¹⁾ Ann. d. Chem. 271, 89

²⁾ Ann. d. Chem. 258, 126.

³⁾ Diese Berichte 22, 3062.

⁴⁾ Beim Erkalten und Stehen dieser Flüssigkeiten schieden sich nicht unbedeutende Mengen amorpher Substanzen aus, welche beim Erhitzen hornartig rochen, also wohl eiweissartige Substanz waren.

⁵⁾ Vor einigen Jahren hat auf mein Ersuchen Hr. Dr. v. Lasniewski im agricultur-chemischen Laboratorium aus ca. 9 kg *Fucus serratus* Fucose hergestellt und die spezifische Drehung derselben ebenfalls etwas niedriger gefunden, als ursprünglich angegeben worden ist, nämlich $[\alpha]_D = - 75.2^\circ$. Das Molekulargewicht dieser Fucose fand v. Lasniewski nach Raoult's Gelfriermethode = 162.

Tollens.

den, denn mit jenem Zucker hatten wir Zahlen zwischen -72 und 74.5° erhalten.

Ferner haben wir aus 2 g Fucose, 5 g Wasser, 1.25 g *p*-Bromphenylhydrazin und 3 ccm Essigsäure ein in 10 Minuten sich abscheidendes *p*-Bromphenylhydrazon erhalten, welches bei $179-180^{\circ}$ und, als das Schmelzröhrchen in die heisse Schwefelsäure getaucht wurde, bei 182° schmolz.

Der Zucker aus Traganth ist somit völlig identisch mit der Fucose aus *Fucus*, und in den beiden genannten Rohmaterialien ist als Muttersubstanz das Methyl-Pentosan, Fucosan, anzunehmen.

D) Nebenproducte der Herstellung von Arabinose, Xylose und Fucose aus Traganth.

a) Osazon aus dem Syrup.

Aus den Syrupen, welche nach dem Absaugen des Fucose-Hydrazons geblieben waren, haben wir nach dem Ausschütteln mit Aether durch Erhitzen mit Phenylhydrazin-Chlorhydrat und Natriumacetat Osazon-Fällungen erhalten, welche nicht einheitlich waren, aus welchen es gelang, einerseits bei gegen 160° schmelzende Nadeln, und andererseits dünne, gelbe, bei $144-146^{\circ}$ schmelzende Fäden zu gewinnen.

Die Ersteren werden den Pentosen oder der Fucose angehören, die Fäden dagegen können auf Glucuronsäure¹⁾ bezogen werden, doch wagen wir keine bestimmte Aussage und verweisen auf die Dissertation, weil Versuche, Osazone der Glucuronsäure darzustellen, uns zwar bei $125-135^{\circ}$ und bei $130-142^{\circ}$ schmelzende gelbe Nadeln und ein schwer lösliches, bei $190-210^{\circ}$ schmelzendes Osazon, aber keine definitiven Resultate gegeben haben.

Hiernach muss unbestimmt bleiben, ob das bei $144-146^{\circ}$ schmelzende Osazon aus Traganth der Glucuronsäure angehört oder nicht, und Versuche mit grösseren Mengen Material und mit *p*-Bromphenylhydrazin sind zur Entscheidung dieser Frage nöthig.

b) Spuren von Glucose und Galactose im Traganth-Syrup.

Ogleich das Verhalten des Syrups zu Phenylhydrazin schon gezeigt hatte, dass nicht viel dieser Glucosen bei der Hydrolyse des Traganth in Lösung gehen, war doch die Gegenwart von geringen Mengen der genannten Glucosen im Syrup nicht ausgeschlossen, weil beim Umkrystallisiren der Osazone zuweilen schwerlösliche Rückstände geblieben waren, die sich nicht weiter berücksichtigen liessen.

¹⁾ Hirschl, diese Berichte 24, Ref. 579 und weitere Angaben von Thierfelder, von Geyer, von P. Mayer in der kürzlich erschienenen Mittheilung von Neuberg, diese Berichte 32, 2395.

Wir wandten deshalb die von Tollens¹⁾ gegebenen Methoden zur Entdeckung dieser Zuckerarten an, indem wir den Syrup mit Salpetersäure oxydirten und in den Oxydationsproducten nach saurem zuckersaurem Kalium und nach Schleimsäure suchten, weil das Erstere die Gegenwart von Glucose (oder ähnlichen Glucosen, z. B. Gulose), die Letztere die Gegenwart von Galactose (oder Aehnlichem) anzeigt.

In der That gelang es, sehr kleine Mengen von bei 208° schmelzender Schleimsäure und Spuren von Krystallen zu gewinnen, welche wie saures zuckersaures Kalium aussahen.

e) Sogenannte Cellulose aus Traganth.

Die beim Hydrolysiren des Traganth mit verdünnter Schwefelsäure zurückgebliebenen Flocken bestanden nicht aus reiner Cellulose, denn sie lösten sich kaum in Schweizer's Reagens, und sie färbten sich mit Chlorzinkjodlösung nur rothviolett.

Eine Aufschliessung mit concentrirter Schwefelsäure und nachfolgendes Kochen mit Wasser lieferten eine kleine Quantität Syrup, welcher starke Pentosan-Reaction gab, aus dem sich aber kein krystallisirter Zucker gewinnen liess.

Bei Anstellung der Reaction auf Schleimsäure wurden gallertartige Substanzen erhalten, bei der Reaction auf Zuckersäure Spuren von Krystallen, welche wie saures zuckersaures Kalium aussahen.

16. J. A. Widtsoe und B. Tollens: Ueber die Reactionen des Methyl-Furfurols und der Methyl-Pentosane²⁾.

(Eingegangen am 5. Januar.)

a) Allgemeines.

Wie in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben ist, kommt die Muttersubstanz der Fucose, welche bekanntlich wie die Rhamnose eine Methyl-Pentose ist, nicht nur im Fucus, sondern auch im Traganth vor, und es ist nicht unmöglich, dass sie sich auch in anderen Naturproducten findet. Da nun die länger bekannte Rhamnose sich ebenfalls in mehreren Pflanzenstoffen findet, liegt der Gedanke nahe, dass Methyl-Pentosen oder ihre Muttersubstanzen, die Methyl-Pentosane, wenn auch vielleicht nicht so allgemein wie die Pentosane, doch recht häufig sich in vegetabilischen Stoffen finden.

¹⁾ Kurzes Handbuch d. Kohlenhydrate II, 52.

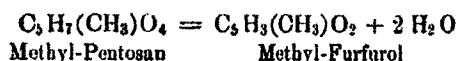
²⁾ Aus der Inaug.-Dissert. von Dr. J. A. Widtsoe, Göttingen 1899.

In der That hat Votoček ¹⁾ in den Zuckerrübensamen, neben Pentosanen, auch Methyl-Pentosan nachgewiesen.

Der Nachweis von Methyl-Pentosanen ist, wenn diese in geringer Menge vorhanden sind, nicht leicht, und dies besonders, wenn, wie fast immer, zugleich Pentosan vorhanden ist.

Man kann die Existenz von Pentosan und Methyl-Pentosan durch die hydrolytische Herstellung und die Charakterisirung einerseits der Pentosen, andererseits der Methyl-Pentosen, d. h. der Rhamnose oder der Fucose, nachweisen; dies ist aber, wie u. a. die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Herstellung der Fucose zeigt, mühsam und versagt bei kleinen Mengen.

Leichter ist die Entdeckung der Methyl-Pentose durch Destillation mit Salzsäure und Nachweisung des hierbei nach der Gleichung:



entstehenden Methyl-Furfurols (s. a. Votoček l. c.), und man wird, wenn reines Methyl-Furfurol vorliegt, ausser der Beobachtung des Siedepunktes, 186—187°, der Analyse etc. die von Maquenne angegebene grüne Reaction mit Alkohol und Schwefelsäure, sowie den Umstand berücksichtigen, dass Methyl-Furfurol in salzsaurer Lösung mit Phloroglucin nicht einen grünschwärzen, sondern einen rothen Niederschlag hervorbringt. Ferner constatirt man, dass mit Anilinacetat eine (nicht sehr starke) gelbe Färbung auftritt.

Von diesen Reactionen scheidet bei Anwesenheit von Furfurol (also von Pentosan in der Muttersubstanz) die Reaction mit Anilinacetat aus, denn die intensiv hochrothe Färbung des Letzteren mit Furfurol übertäubt die viel schwächere, welche das genannte Reagens mit dem Methyl-Furfurol giebt, völlig, sobald nur irgend erhebliche Mengen Furfurol vorhanden sind. Aehnlich, wenn auch wohl nicht in demselben Grade, ist es der Fall mit der Farbe der Phloroglucin-Niederschläge, denn die Gegenwart erheblicher Mengen Furfurol macht die Farbe der Niederschläge dunkel, sodass die Gegenwart des rothen Methyl-Furfurol-Phloroglucides verdeckt wird.

Mehr Aussicht bot die von Maquenne ²⁾ folgendermaassen angegebene Reaction mit Alkohol und Schwefelsäure: »Man löst einen Tropfen der Flüssigkeit (des Methyl-Furfurols) in 5 oder 6 ccm 90-proc. Alkohol und fügt langsam und ohne Schütteln ungefähr 1 ccm 66-gradige Schwefelsäure hinzu; die Berührungsfläche der

¹⁾ Oesterr.-Ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie u. Landwirtschaft 1899, 123.

²⁾ Compt. rend. 100, 573.

beiden Flüssigkeiten färbt sich schnell grün¹⁾, und man konnte hoffen, hierauf eine auch für kleine Mengen Methyl-Furfurol neben Furfurol brauchbare Reaction zu gründen.

Um dies zu prüfen, stellten wir uns Methylfurfurol durch Destillation von 100 g reiner Rhamnose mit 1800 ccm Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht aus einem Glaskolben und mit Nachguss von Säure derselben Concentration durch eine Hahnpipette her. Das in der destillirten Säure befindliche Methylfurfurol wurde durch Sättigen der Säure mit Calciumcarbonat und wiederholte Concentrationsdestillationen mit Kochsalz als Oel abgeschieden, wie es Stone und Tollens²⁾ für das Furfurol und Bieler und Tollens³⁾ für das Fucusol (Gemenge von Furfurol und Methylfurfurol) beschreiben.

Das schliesslich erhaltene Methylfurfurol ging bei 186—187° über.

b) Prüfung von Maquenne's Reaction.

Die Maquenne'sche Reaction trat, als sie auf die oben beschriebene Weise angestellt wurde, stets ein, doch zeigten sich verschiedene Farben: am Boden des Probirglases rein roth, dann dunkelroth bis schwarz, darüber dunkelgrün und endlich schön hellgrün. Da die grüne Farbe die charakteristische ist, suchten wir sie allein hervorzubringen, und dies gelang am besten auf die Weise, dass wir 3 Volumtheile 95-procentigen Alkohol mit 1 Volumtheil concentrirter Schwefelsäure mischten, zu 5 ccm dieser Mischung 1 Tropfen Methylfurfurol setzten und nun sehr vorsichtig erwärmten; so erhielten wir eine schöne dunkelgrüne Färbung der ganzen Flüssigkeit, welche recht haltbar ist.

Die passend mit demselben Schwefelsäure-Alkohol-Gemisch verdünnte Flüssigkeit zeigt vor dem Spectralapparate sehr schön den dunklen Streifen zwischen Grün und Blau des Spectrums, welcher bei der unten folgenden Modification der Maquenne'schen Reaction, bei welcher Salzsäure angewandt ist, beschrieben werden wird. Auch mit Gemischen von 1 Th. Schwefelsäure mit 4 oder 5 Th. Alkohol tritt die Reaction ein.

Anders verhält sich das Furfurol.

Mit 1 Tropfen Furfurol geben 5 ccm der Säuregemische 1 : 3 bis 1 : 5 keine erhebliche Färbung, sind jedoch weniger als 3 Mol. Alkohol auf 1 Mol. Schwefelsäure vorhanden, so giebt Furfurol eine

¹⁾ S. a. Bieler und Tollens, Ann. d. Chem. 258, 122.

²⁾ Ann. d. Chem. 249, 235.

³⁾ Ann. d. Chem. 258, 116; s. a. Votoček, diese Berichte 80, 1195.

violette Färbung, ebenso bei Gegenwart von mehreren Tropfen Furfurol.

Mit Methylalkohol, Aceton, Amylalkohol oder Wasser gemischte Schwefelsäure bringt mit 1 Tropfen Methylfurfurol fast dieselben Reactionen hervor wie die mit Alkohol gemischte Säure, doch haben wir stets die letztere angewandt.

Auch Salzsäure bringt Grün- oder Gelb-Färbung mit Methylfurfurol hervor (s. u.), Salpetersäure ist unbrauchbar, da sie die Farben zerstört.

Widtsoe hat die Empfindlichkeit der Reaction geprüft, indem er einen Tropfen Methylfurfurol in grössere Mengen des Schwefelsäure-Alkohol-Gemisches (1:4) löste und immer je 10 ccm der Gemische erwärmte. $\frac{1}{16}$ Tropfen Methylfurfurol in 10 ccm des Säuregemisches brachte auf diese Weise noch bemerkbare Grünfärbung hervor, $\frac{1}{32}$ Tropfen dagegen nicht mehr.

Bei Gegenwart von Furfurol ist die Reaction etwas weniger empfindlich, und sehr viel Furfurol wirkt störend. 10 ccm des obigen Säure-Alkohol-Gemisches gaben mit 2 Tropfen Furfurol schwache Gelbfärbung, mit 3 Tropfen Furfurol violette Färbung; mit 2 Tropfen Furfurol und $\frac{1}{8}$ Tropfen Methylfurfurol entstand noch schwache Grünfärbung, mit 2 Tropfen Furfurol und $\frac{1}{16}$ Tropfen Methylfurfurol dagegen nicht mehr, sodass dieses Verhältniss $\frac{1}{8}:2$ oder 1:16 wohl die untere Grenze des Nachweises von Methylfurfurol neben Furfurol mittels der Maquenne'schen Grünfärbung sein wird.

c) Salzsäure-Spectral-Reaction.

Zur Anstellung der oben beschriebenen Maquenne'schen Probe ist Methyl-Furfurol in Substanz erforderlich. Wenn man nun auch ohne besondere Schwierigkeit aus den mit Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht aus Vegetabilien erhaltenen Destillaten durch Concentrationsdestillationen Oeltröpfchen von Furfurol und Methylfurfurol erhalten kann, so ist dies doch umständlich und auch mit Verlust verknüpft, und einfacher und vortheilhafter ist die Beobachtung der Destillate selbst vor dem Spectralapparate.

Es zeigt sich, wenn man die Destillate, welche Methyl-Furfurol enthalten, mit ihrem gleichen Volum concentrirter Salzsäure

1) Die Färbung verdankt ihre Entstehung jedenfalls einer »Verharzung« des Methylfurfurols, d. h. der Bildung von Condensationsproducten, und diese tritt auch bei der Herstellung des Methylfurfurols aus Rhamnose ein, denn die in dem Destillationskol benbefindliche, viel Salzsäure haltende Flüssigkeit scheidet schwarze, harzige Massen aus, und hierdurch wird die Ausbeute an Methylfurfurol geschmälert. Methylfurfurol scheint sich leichter als Furfurol beim Erwärmen mit Säuren zu zersetzen.

vermischt und sehr gelinde und langsam auf gegen 100° erwärmt und diese Temperatur einige Minuten anhalten lässt, schwache, gelbliche Färbung, und beim Halten der Probirrhöhre vor den Spalt des bereit stehenden Spectralapparates mit leuchtender Flamme erscheint in dem hellen Spectrum eine zuerst schwache dunkle Linie zwischen Grün und Blau. Allmählich wird die Linie dunkler und breite, indem sie sich nach dem violetten Ende des Spectrums ausdehnt, während das Grün des Spectrums stark sichtbar bleibt. Bei Gegenwart von viel Methylfurfurol schwindet sehr bald der hellere Raum zwischen der Linie und dem Violet, und es tritt vom Grün an allgemeine Verdunkelung ein. Diese Spectralreaction auf Methylfurfurol ist zwar nicht ganz so schön und scharf wie diejenige auf die Pentosen mit Phloroglucin und Salzsäure, aber doch recht charakteristisch, und man ist bei nur irgend erheblichen Mengen Methylfurfurol nicht im Zweifel, sobald man die Reaction einmal gesehen hat.

Man kann auf diese Weise in 10 ccm des Destillates neben zwei Tropfen Furfurol $\frac{1}{64}$ Tropfen Methylfurfurol entdecken, und in der Dissertation sind auch Vermuthungen darüber enthalten, wie geringe Mengen Methyl-Pentosan sich auf diese Weise in den mit Salzsäure vom spec. Gew. 1.06 destillirten Vegetabilien auffinden lassen.

Man wird also, wenn es sich darum handelt, nachzuweisen, ob in Pflanzenproducten (wohl stets neben Pentosan) Methyl-Pentosan vorhanden ist, wie gewöhnlich¹⁾ 1—3 g der Substanz mit 100 ccm Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht destilliren, indem man auf die bekannte Art, sobald 30 ccm überdestillirt sind, 30 ccm derselben Salzsäure in den Destillationskolben befördert.

Wenn das Destillat beim Berühren eines mit Anilinacetat befeuchteten Papierstreifens eine nicht schön rothe, sondern fast rein gelbe Reaction giebt, ist nur Methyl-Pentosan vorhanden. Ist die Reaction dagegen, wie fast immer, lebhaft roth, so ist Furfurol im Destillat und folglich Pentosan in der Substanz; jetzt muss man je 10 ccm der Destillate mit dem gleichen Volum concentrirter Salzsäure versetzen, erwärmen und wiederholt vor den Spalt des bereit stehenden Spectralapparates bringen, um die Spectrallinie des Methylfurfurols zu entdecken.

d) Auffindung von Methyl-Pentosan in Naturproducten.

Auf die eben beschriebene Weise hat Hr. Dr. Widtsoe die unten folgenden Substanzen auf Methyl-Pentosan untersucht und Folgendes gefunden.

¹⁾ Eine gute Beschreibung der Ausführung der Pentosan-Destillation nach Tollens und seinen Mitarbeitern findet sich u. a. in König's Buch: Untersuchung landw. und gew. wicht. Stoff. S. 223.

Untersuchte Substanzen	In den folgenden, nach einander gewonnenen Portionen à 30 ccm des Destillates wurde Furfurol gefunden	In den folgenden Portionen des Destillates wurde Methylfurfurol gefunden
Traganth I	1-8	3-7
„ II	1-8	3-7
„ III	1-8	3-7
„ IV	1-9	3-5
„ V	1-9	3-5
Gummi arabicum	1-7 sehr stark	2-6
„ „ (andere Sorte)	viel Furfurol	1-3; starkes Schäumen verhinderte die Fortfüh- rung der Destillation
Gedda-Gummi	1-6	1-6
Brasil-Gummi	1-4	1-4
Kirschgummi	1-7 sehr viel	3-4 die grosse Menge Furfurol war hinderlich
Seetang (Fuc. vesic.)	1-6	2-7
„ (Fuc. ceranoid)	1-6	2-7
„ (Fuc. serr.)	1-6	2-7
Fucus amylacens	1-2 wenig	keine Reaction
Carrageen-Moos	1-7 wenig	„ „
Platanenblätter v. 15. Nov.	1-3	1-4 mehr als in den folgenden
„ v. 15. Juli	1-3	2-8
Lindenblätter	1-3	1-3
Fichtenholz	1-4	keine Reaction
Buchenholz	1-4	zweifelhaft
Holzgummi	1-7 stark	keine Reaction
Leinsamen	1-4	zweifelhaft
Buchweizen	1-4	„
Weizenkleie	1-8	keine Reaction
Calluna vulgar.	1-4	„ „
Torfgrus	1-3	2-6
Saloppulver	1-3 schwach	keine Reaction
Saccharin	keine Reaction	„ „
Furfurolphenylhydrazon	1-2	„ „

Nimmt man zu diesen Beobachtungen noch diejenigen von Votocsek¹⁾ über Methylpentosan in Rübensamen, sowie den Umstand, dass die Rhamnose liefernden Stoffe ohne Zweifel sämtlich Methylfurfurol liefern, so ergibt sich, dass die Methylfurfurol liefernden Methylpentosane zwar nicht ganz, aber doch annähernd so verbreitet in der Natur sind, wie die Pentosane, und dass man ihre Gegenwart so weit in Betracht ziehen muss, wie es zur Zeit möglich ist.

Göttingen, Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität

¹⁾ Oesterr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirthsch. 1899, 123.

17. C. Liebermann, P. Höring und F. Wiedermann:
Ueber Abkömmlinge der Carminsäure.

(Eingegangen am 10. Januar.)

Wie der Eine von uns gelegentlich früher¹⁾ erwähnt hat, haben wir uns vorbehaltlich der Auffindung besserer Wege zur Aufklärung der Constitution der Carminsäure, bemüht, wenigstens ihrer empirischen Formel näher zu kommen, indem wir uns bestrebten, der Carminsäure noch möglichst nahe stehende und als rein erkennbare Abkömmlinge, an denen es zur Zeit noch in hohem Grade fehlt, zu gewinnen und weiter zu verfolgen. Unsere Bemühungen sind auch insoweit erfolgreich gewesen, als durch dieselben die Formel $C_{22}H_{22}O_{13}$ für die Carminsäure eine recht grosse Wahrscheinlichkeit gewonnen hat, jedenfalls dieser Formel vor der Hand Nichts widerspricht, während der Kreis der noch möglichen Formeln ein sehr viel eingeschränkter geworden ist. Dieses Resultat mag einigermaassen dürftig erscheinen, ist es aber, bei der Schwierigkeit der Materie und auch insofern weniger, als auf dem Wege dahin manche für die experimentelle Weiterbearbeitung nützliche Erfahrungen und auch einzelne theoretische Einblicke gewonnen worden sind. Materiell wichtig sind besonders von dem Folgenden das »Dibromcarminsäurehydrobromid« und die »Decarboxydibromcarminsäure,« die Salze der Carminsäure mit organischen Basen, ferner die überall erheblich vermehrten Ausbeuten. Theoretisch interessant ist der Nachweis, dass das Carminsäuremolekül unter gewissen günstigen Umständen auch Kohlensäure zu verlieren vermag, und daher die Carboxylgruppe enthält.

Reindarstellung der Carminsäure. Die als Ausgangspunkt benutzte Carminsäure haben wir nur zum kleineren Theil selbst dargestellt; hauptsächlich benutzten wir ein Präparat, welches die Fabrik von C. A. F. Kahlbaum nach dem etwas modificirten Schunck-Marchlewski'schen Verfahren s. Z. auch v. Miller und Rhode²⁾ geliefert hatte. Dieses Product ist noch nicht deutlich krystallinisch; wir reinigten es meist weiter nach v. Miller und Rhode²⁾ mittels Essigsäure, aber mit der Abänderung, dass wir statt der dort angegebenen 5 Th. nur 4 Th. Wasser zum Lösen nahmen und statt aus einem Becherglase aus einer weiten Glas- oder Porcellan-Schale, nach Einstreuen etwas vorrätiger Kryställchen, der Verdunstung über Schwefelsäure überliessen. So wurden schon nach 3 Tagen $\frac{3}{4}$ der Gesamtmasse durchweg in Nadeln krystallisirt erhalten, die behufs Entfernung der Essigsäure mit etwas wasserhaltigem Alkohol und dann mit Aether sehr gründlich ausgewaschen wurden. Aus den

¹⁾ Diese Berichte 31, 2080.

²⁾ Diese Berichte 30, 1760, 1762.

Eisessigmutterlaugen lassen sich durch Eindampfen auf dem gelinde warmen Wasserbad bis fast zur Trockne und neue Behandlung nach v. Miller und Rhode, nochmals etwa 10 pCt. an krystallisirter Substanz erhalten.

Saures carminsäures Silber¹⁾, $C_{79}H_{51}AgO_{13}$. Krystallinischer orangefarbener Niederschlag, durch Fällung von alkoholischer Carminsäurelösung mit wässriger Silbernitratlösung erhalten.

Die Analysesubstanzen rühren von verschiedenen Darstellungen her.

0.5706 g Sbst.: 0.1021 g Ag. — 0.4865 g Sbst.: 0.0858 g Ag.

$C_{79}H_{51}AgO_{13}$. Ber. Ag 17.92, Gef. Ag 17.89, 17.64.

Carminsäures Aethylamin, $C_{22}H_{22}O_{13}(NH_2 \cdot C_2H_5)_3$. Die Lösung von Carminsäure in absolutem Alkohol wird von Aethylamin gefällt. Der rothviolette Niederschlag krystallisirt aus siedendem Alkohol in braunen, metallglänzenden, hübschen Nadelchen. Die Substanz ist in Wasser löslich, in Aether unlöslich. Sie kann nur im Exsiccator getrocknet werden, da sie bei höherer Temperatur zu stark dissociirt.

0.2110 g Sbst.: 0.4140 g CO_2 , 0.1215 g H_2O . — 0.1743 g Sbst.: 10.4 ccm N (25°, 760 mm).

$C_{22}H_{22}N_3O_{13}$. Ber. C 53.24, H 6.83, N 6.68.

Gef. » 53.39, » 6.40, » 6.78.

Carminsäures Benzylamin, $C_{22}H_{22}O_{13}(NH_2 \cdot C_7H_7)_3$.

In ganz ähnlicher Weise dargestellt und von ähnlichem Aussehen wie die vorige Verbindung.

0.2570 g Sbst.: 0.5926 g CO_2 , 0.1497 g H_2O . — 0.2940 g Sbst.: 13.0 ccm N (22°, 765 mm).

$C_{43}H_{49}N_3O_{13}$. Ber. C 63.41, H 6.01, N 5.15.

Gef. » 62.91, » 6.47, » 5.05.

Das Resultat dieser Analysen stimmt auch gut mit dem von Hans Liebermann²⁾ bei den Analysen der Natrium-, Calcium- und Baryum-Salze der Carminsäure erhaltenen überein, wonach gleichfalls saure Salze mit einem und neutrale Salze mit drei ersetzten Wasserstoffatomen für die Formel $C_{29}H_{22}O_{13}$ der Carminsäure gefunden wurden. Auch die Analysen des Anilin- und Chinolin-Salzes der Carminsäure von v. Miller und Rhode stimmen mindestens ebenso gut auf unsere wie auf ihre Formel³⁾. Bei den schwachen

¹⁾ Diese und die folgenden beiden Verbindungen sind von Hrn. Dr. Messinger und mir dargestellt und von Ersterem analysirt worden.

Liebermann.

²⁾ Inauguraldissert. Berlin 1899, S. 27.

³⁾ Ein Gleiches gilt für die Formel der Carminsäure; v. Miller und Rhode fanden zuletzt als Mittel ihrer besten Analysen (Ber. 30, 1764) C 53.72, H 4.40, während unsere Formel der Carminsäure $C_{29}H_{22}O_{13}$ verlangt: C 53.44, H 4.45.

aromatischen Basen treten hiernach die einbasischen (sauren), bei den starken aliphatischen Basen die dreibasischen Salze auf.

Hexabenzoylcarminsäure, $C_{22}H_{16}(C_7H_5O)_6O_{12}$.

Acetylcarminsäure ist zwar schon von C. Liebermann¹⁾ wie von v. Miller und Rhode²⁾ dargestellt worden; bei dieser Verbindung liegen aber die Analysenzahlen für verschiedene Formeln zu nahe, um sie für die Formulierung besonders werthvoll erscheinen zu lassen; auch ist die Acetylbestimmung wegen der Eigenschaften des Cochenillefarbstoffs nicht ganz einwandfrei. Bessere Aussichten schien die Benzoylverbindung darzubieten.

Zu ihrer Darstellung lässt sich die Baumann-Schotten'sche Methode nur schlecht anwenden. Wir verfahren daher so, dass je 2 g reine Carminsäure mit 5 ccm Benzoylchlorid in einem weiten, dickwandigen Reagenzglas zusammengerieben und im Oelbade auf 80° erhitzt wurden. Bald tritt Salzsäureentwicklung ein, die man während zweier Stunden unter langsamer Temperatursteigerung des Bades bis auf schliesslich 110° verlaufen lässt. Die Masse wird nun in Sodalösung gegossen und 24 Stunden stehen gelassen, wobei sie erhärtet. Nun wird sie mit Sodalösung aufs Feinste verrieben, stehen gelassen und dies event. noch einmal ausgeführt, bis das Filtrat farblos abläuft. Die gut ausgewaschene, im Vacuumexsiccator völlig getrocknete Substanz wird in Benzol gelöst, von wenig Unlöslichem filtrirt und mit Ligroïn gefällt unter Beseitigung der ersten und letzten Fällung.

Zartes, orangefarbenes, in Benzol und Alkohol leicht lösliches Pulver. Analysen aus getrennten Darstellungen.

0.1758 g Sbst.: 0.4881 g CO₂, 0.0663 g H₂O. — 0.1785 g Sbst.: 0.4446 g CO₂, 0.0669 g H₂O.

$C_{22}H_{16}O_{12}$. Ber. C 68.69, H 4.11.
Gef. » 67.98, 67.96, » 4.16, 4.19.

Die Substanz ist in kalter Sodalösung unlöslich, im ersten Moment auch in verdünntem wässrigem Alkali. Mit diesem geht sie aber allmählich, nach Stunden vollständig, in Lösung. Nach 20-stündigem Stehen der alkalischen Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, um zu sehen, ob das Zersetzungsproduct der Benzoylcarminsäure noch Carminsäure sei, oder diese sich bei der Benzoylirung bereits verändert, z. B. anhydriert habe. Carminsäure würde unter solchen Umständen als wasserlöslich gelöst bleiben, Anhydro-Condensationsproducte der Carminsäure dagegen sich ausscheiden. Der Versuch ergab, dass der grösste Theil des Farbstoffs gelöst blieb, aber auch ein kleiner Theil ansfiel. Dieser war aber keine Anhydrocarminsäure,

¹⁾ Diese Berichte 30, 1738.

²⁾ Diese Berichte 30, 1761.

sondern noch theilweise benzoylirte Substanz, da sie bei längerer Einwirkung des Alkalis so gut wie ganz verschwand.

Für die quantitative Bestimmung der Benzoesäure wurde die Benzoylcarminsäure daher 48 Stdn. mit verdünntem Alkali stehen gelassen. In der angesäuerten Lösung lassen sich durch Aether Benzoesäure und Carminsäure trennen, da Carminsäure in Aether unlöslich ist. Leider bildete sich, da in der entstehenden Salzlösung sich die Carminsäure zum Theil ausscheidet, beim Ausschütteln zwischen der wässrigen und ätherischen eine schleimige Zwischenschicht, welche das Ausäthern sehr erschwerte (Versuch I). Als man dem Uebelstand dadurch abzuhelpen suchte, dass man ein wenig Aceton der auszuschüttelnden Lösung zufügte, vermied man zwar den erwähnten Missstand einigermaßen, doch gieng ein wenig Farbstoff mit in den Aether über, wodurch etwas zu viel Benzoesäure sich ergeben musste (Versuch II).

0.9972 g Benzoylcarminsäure gaben 0.6438 g Benzoesäure. — 0.9547 g Benzoylcarminsäure gaben 0.6649 g Benzoesäure.

$C_{22}H_{16}(C_7H_5O)_2O_{13}$. Ber. Benzoesäure 65.5.
Gef. » 64.6, 69.6.

Hiernach sind sechs Hydroxylwasserstoffe in der Carminsäure enthalten. Nicht ganz klar ist, warum die Benzoylverbindung sich nicht in Soda oder wenigstens in Alkali sofort löst, wenn sich in der Carminsäure, wie sich weiter unten zeigen wird, zum mindesten eine Carboxylgruppe befindet. Möglicherweise reicht diese bei dem sehr hohen Molekulargewicht der Benzoylverbindung (1118) zum Lösen in Alkali nicht aus.

Dibromcarminsäurehydrobromid, $C_{22}H_{20}Br_2O_{13} \cdot HBr$.

Je nach der Behandlung der Carminsäure mit Brom erhält man verschiedene Producte; so beim Zusatz von Bromwasser zu wässriger Carminsäurelösung, oder wenn man in 50-procentiger Essigsäure gelöste Carminsäure mit Brom kocht, wobei die als Spaltungsproducte des Farbstoffes bekannten »Bromcarmine« entstehen. Die in der Ueberschrift genannte Substanz ist ein bisher unbekanntes erstes Einwirkungsproduct des Broms auf Carminsäure, welches, wie seine Eigenschaften zeigen, noch das intacte Farbstoffmolekül besitzt. Als Additionsproduct wird es bezeichnet, weil es beim Kochen mit Lösungsmitteln ein Drittel seines Broms als Bromwasserstoff abgibt. In der erwähnten beiläufigen Notiz wurde es als Monobromcarminsäuredibromid bezeichnet, was auf dieselbe Rohformel hinauskommt; wir haben aber die Ueberzeugung gewonnen, dass die obige Benennung die richtigere ist. Wir suchten diese Frage dadurch zu entscheiden, dass wir das Additionsproduct mit alkoholischer Schwefelsäure im Rohr erhitzen. Ein etwaiges Dibromid sollte dann unter

Verlust der beiden addirten Bromatome in eine Monobromverbindung übergehen, ein Bromwasserstoffadditionsproduct aber nur ein Bromatom als Bromwasserstoff verlieren; das Letztere ist thatsächlich der Fall.

Das neue Additionsproduct entsteht, wenn man zu unter Methylalkohol befindlicher Carminsäure eine methylalkoholische Lösung von Brom in der Kälte zugiebt, wodurch die Carminsäure schnell in Lösung geht, aus der dann das Umwandlungsproduct nach einigen Tagen auskrystallisirt. So tritt es aber meist mit einem Substitutionsproduct gemischt auf, welches sich durch seine rothe Farbe von dem gelben Additionsproduct unterscheidet, aber sich nicht von demselben trennen lässt. Zudem entwickeln sich bei dieser Darstellungsweise die Augen² zu Thränen reizende Producte. Man stellt daher die Verbindung besser unter Anwendung von Essigsäure dar und verfährt folgendermaassen:

5 g Carminsäure werden in 50 g 50-procentiger Essigsäure gelöst, erforderlichen Falls filtrirt, in Eiswasser gut gekühlt und unter zeitweisem Umschütteln 10 g Brom allmählich zugefügt. Die Lösung lässt man gegen Licht geschützt in einer Kältemischung bei -6 bis -8° gefrieren, thaut nach $\frac{1}{2}$ Std. durch Handwärme auf, um nochmals umzuschütteln, stellt in das Eiswasser zurück und überlässt das Ganze bis zum nächsten Morgen sich selbst. Man findet dann reichlich — aus 5 g Carminsäure gegen 4 g — citronengelbe Kryställchen ausgeschieden, die auf dem Filter mit etwas absolutem Alkohol, dann mit Aether gründlich ausgewaschen werden. Bei neuen Darstellungen fügt man zweckmässig beim ersten Aufbauen einige Kryställchen der Substanz zur Krystallanregung hinzu.

Diese Verbindung ist sehr leicht zersetzlich. Trocken hält sie sich im Dunkeln allerdings monatelang unverändert; aber schon im diffusen Tageslicht röthet sie sich auf der belichteten Seite bereits nach wenigen Stunden. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, in siedendem löst sie sich, gleich darauf scheidet sich ein rother Niederschlag, das unten beschriebene Substitutionsproduct, ab, während Bromwasserstoff frei wird. Das Additionsproduct löst sich in kaltem, verdünntem, wässrigem Alkali mit braungelber, das Substitutionsproduct mit cochenillerothener Farbe.

Je 2 g Carminsäure geben ca. 2 g Additionsproduct.

Für die Analysen wurden Substanzen getrennter Darstellungen benutzt; die Substanz muss sehr lange, bis zur Gewichtsconstanz, im Dunkellexsiccator getrocknet werden.

0.1985 g Sbst.: 0.2575 g CO_2 , 0.0604 g H_2O . — 0.1518 g Sbst.: 0.1166 g AgBr. — 0.1710 g Sbst.: 0.1325 g AgBr. — 0.2187 g Sbst.: 0.2909 g CO_2 , 0.0637 g H_2O .

$\text{C}_{72}\text{H}_{21}\text{Br}_3\text{O}_{13}$. Ber. C 36.01, H 2.86, Br 52.74.
Gef. » 35.38, 36.28, » 3.38, 3.24, » 32.69, 32.91.

Beim Trocknen bei erhöhter Temperatur wird die gelbe Verbindung unter Bromwasserstoffverlust roth. Dabei verliert sie auch Kohlensäure. Dies liess sich leicht nachweisen, wenn man die Substanz mit etwas Eisessig im zugeschmolzenen Rohr $\frac{1}{2}$ Stunde auf 110° erhitzte und nach dem Erkalten die Gase durch Barytwasser saugte. Die Kohlensäureentwicklung beginnt so schon bei 70° . Um die dabei entstehende neue Substanz zu gewinnen, löst man das gelbe Hydrobromid in möglichst wenig siedendem Eisessig und kocht einige Minuten. Hat man mehr Eisessig genommen, so destillirt man die geeignete Menge schnell, bei mehr Substanz im Vacuum ab, sodass die Verbindung schnell auskrystallisiren kann. Dieselbe ist nämlich in der Lösung, namentlich bei Luftzutritt, zum Verharzen geneigt, oder scheidet sich dann wenigstens leicht nicht mehr krystallinisch aus. Aus der auskrystallisirten Substanz wird der Eisessig durch Aether verdrängt. Im reinen Zustand bildet diese als:

Decarboxydibromcarminsäure ¹⁾, $C_{21}H_{20}Br_2O_{11}$,

zu bezeichnende Verbindung rothe Nadelchen, die in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem ziemlich schwer löslich sind.

Wegen ihrer Hygroskopicität muss die Substanz für die Analyse im verschliessbaren Wägglas zur Gewichtsconstanz getrocknet werden. Die Schwerverbrennlichkeit theilt sie mit den übrigen Carminsäurederivaten, welche deshalb sämmtlich mit Bleichromat verbrannt wurden.

0.1821 g Sbst.: 0.2761 g CO_2 , 0.0608 g H_2O . — 0.2550 g Sbst.: 0.3904 g CO_2 , 0.0770 g H_2O . — 0.1356 g Sbst.: 0.0846 g AgBr. — 0.1425 g Sbst.: 0.0878 g AgBr. — 0.1885 g Sbst.: 0.1175 g AgBr. — 0.2017 g Sbst.: 0.1256 g AgBr.

$C_{21}H_{20}Br_2O_{11}$. Ber. C 41.45, H 3.29, Br 26.31.

Gef. » 41.35, 41.75, » 3.70, 3.95, » 26.17, 26.53, 26.54, 26.42.

Die Decarboxydibromcarminsäure löst sich, im Gegensatz zum Additionsproduct, in verdünntem Alkali mit prächtiger Cochenillefärbung auf, und ihre ebenso gefärbte ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbaryum einen violetrothen Niederschlag; sie färbt die Beizen ganz ähnlich wie Cochenille an. Diese Eigenschaften verleihen der Substanz ein ganz besonderes Interesse, indem sie zeigen, dass sie der Carminsäure noch sehr nahe steht.

Wie Hans Liebermann (l. c.) gezeigt hat, verliert auch das Carminsäurecondensationsproduct (Anhydrocarminsäure) Kohlensäure und geht dabei in ein viel schwerer lösliches Product über. Aber im letzteren Fall findet die Kohlensäureentwicklung erst bei sehr hoher Temperatur (gegen 200°) statt, während sie in unserem Falle,

¹⁾ Diese Verbindung habe ich in der beiläufigen Erwähnung leider ungenau als Dibromcarminsäure bezeichnet. L.

offenbar durch die Mitwesenheit des Broms, so leicht verläuft, dass unzweifelhaft hier die Kohlensäure einen fertigen Bestandtheil der Substanz bildet. Damit wird die Carboxyl-Gruppe zum ersten Mal mit voller Sicherheit in der Carminsäure nachgewiesen. Wahrscheinlich ist dies dieselbe Carboxyl-Gruppe, die auch im β -Bromcarmin enthalten ist. Obwohl sie in dem Letzteren etwas fester sitzt, sodass sie durch blosses Kochen mit Eisessig nicht eliminirt wird, so wird sie doch auch hier, z. B. wenn man dem Eisessig Brom zusetzt, unter Bildung von α -Bromcarmin in Freiheit gesetzt.

Sehr interessant ist es, dass in der Decarboxydbromcarminsäure die färbenden Eigenschaften der Cochenille erhalten geblieben sind. Also beruhen die Färbereigenschaften der Carminsäure nicht auf der Carboxyl-Gruppe, wenigstens nicht auf der abgespaltenen. Nicht unmöglich ist es allerdings, dass die Carminsäure eine zweite Carboxyl-Gruppe enthält, dann wird es aber wahrscheinlich, dass diese eine andere Stellung besitzt und die Formel der Carminsäure nicht symmetrisch ist.

Wir waren sehr begierig, die bromfreie Grundlage der Decarboxyverbindung kennen zu lernen. Aber unsere Resubstitutionsversuche blieben fruchtlos; es gelang uns nicht, die bromfreie Substanz in brauchbarer Form zu gewinnen.

Decarboxyhexabenzoyldibromcarminsäure,
 $C_{21}H_{14}Br_2(C_7H_5O)_6O_{11}$.

Die Benzoylirung wurde bei etwas niedrigerer Temperatur, sonst ganz wie oben für die Benzoylcarminsäure angegeben ist, ausgeführt. Als Ausgangspunkt diente chemisch reine Decarboxydbromcarminsäure. Das Product wurde mit Alkohol zusammengestellt und bis zur Entfernung aller Benzoëssäure gewaschen, dann in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Die schön orangerothe Substanz schmilzt unter Zersetzung und ohne scharfen Schmelzpunkt zwischen 160—170°. In Alkali ist sie unlöslich.

0.1755 g Sbst.: 0.3980 g CO_2 , 0.0606 g H_2O . — 0.1870 g Sbst.: 0.0588 g AgBr. — 0.2014 g Sbst.: 0.0634 g AgBr.

$C_{21}H_{14}Br_2O_{11}$. Ber. C 61.36, H 3.57, Br 12.99.
 Gef. » 61.07, » 3.77, » 13.38, 13.39.

Decarboxyhexacetyldibromcarminsäure,
 $C_{21}H_{14}Br_2(C_2H_3O)_6O_{11}$.

Aus reiner Decarboxydbromcarminsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Orangefarbenes Pulver.

0.2019 g Sbst.: 0.3470 g CO_2 , 0.0652 g H_2O . — 0.2156 g Sbst.: 0.0968 g AgBr.

$C_{23}H_{22}Br_2O_{11}$. Ber. C 46.05, H 3.72, Br 18.60.
 Gef. » 46.87, » 3.58, » 19.06.

Die Bromcarmine.

Unter den weitergehenden Zersetzungsproducten der Carminsäure besitzen die von Will und Leymann¹⁾ aufgefundenen Bromcarmine (α - und β -) eine besondere Wichtigkeit für die Weitererforschung der Gruppe. Dieser stand aber bisher die geringe Ausbeute im Wege, die man an diesen Verbindungen erhielt. Will und Leymann erhielten nur 10 pCt. vom Gewicht der angewandten Carminsäure an krystallisirtem α -Bromcarmin, neben etwas Rohmaterial für β -Bromcarmin; v. Miller und Rhode höchstens 30 pCt. Roh- α -bromcarmin und 8–10 pCt. reines β -Bromcarmin. Allmählich ist es uns gelungen, sehr beträchtlich bessere Ausbeuten zu erzielen und das Verfahren so zu gestalten, dass man auch grössere Mengen Carminsäure verarbeiten kann.

Darstellung des α -Bromcarmins. 5 g der von Kuhlbaum bezogenen Carminsäure, welche für diese Zwecke rein genug ist, werden in 200 g siedender 25-procentiger Essigsäure gelöst, die Flamme unter dem Drahtnetz gelöscht, und unter fortwährendem kräftigen Umschütteln 12–15 g Brom aus einem Tropftrichter ziemlich rasch zulaufen gelassen. Sobald eine bleibende Trübung von sich ausscheidendem α -Bromcarmin eingetreten ist, hört man mit dem Bromzusatz auf, lässt einige Stunden stehen und filtrirt das abgeschiedene Roh- α -bromcarmin ab. Das Filtrat von Neuem wie oben mit etwa 10 g Brom behandelt, giebt meist noch eine zweite, geringere Menge Roh- α -bromcarmin. Die erhaltenen 3.5–3.8 g Rohproducte reibt man mit wenig kaltem Alkohol an, um eine harzige Substanz zu entfernen, kocht dann zu gleichem Zwecke noch mit wenig Alkohol aus und erhält endlich durch Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol reines α -Bromcarmin. Dr. Ign. Fränckel fand für letzteren Zweck den Amylalkohol noch geeigneter. Hier folgt eine Uebersicht der Ausbeuten für eine von dem Letztgenannten im diesseitigen Laboratorium ausgeführte, grössere präparative Darstellung von α -Bromcarmin:

100 g Carminsäure gaben (in Portionen à 5 g verarbeitet)

78 g Roh- α -bromcarmin; daraus nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol

47 g α -Bromcarmin und weitere

2 g α -Bromcarmin aus den Filtraten.

Aus den Mutterlaugen wurden noch 10 g Roh- β -bromcarmin gewonnen.

Die Ausbeute an reinem α -Bromcarmin beträgt hier also etwa 45 pCt., wozu noch 5 pCt. reines β -Bromcarmin kommen.

Handelt es sich um die Darstellung von β Bromcarmin als Hauptproduct, so empfiehlt sich dafür der folgende Weg: 5 g Carmin-

¹⁾ Diese Berichte 18, 3180.

säure werden in 50 g 50-procentiger Essigsäure gelöst, und bei Zimmertemperatur 16 g Brom unter Rühren allmählich so eingetragen, dass nur eine ganz schwache Erwärmung stattfindet. Hierauf lässt man 15 Stdn. im Bisschrank stehen, verjagt dann durch $\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade das überschüssige Brom, filtrirt, falls sich beim Erkalten etwas α -Bromcarmin ausgeschieden hat, und trägt die Flüssigkeit in viel Eiswasser ein. Hierbei fällt das Roh- β -bromcarmin als voluminöser hellgelblicher Niederschlag, der zum Trocknen auf Thon gestrichen wird, in einer Ausbeute von 6–7 g aus.

Zur Reinigung reibt man ihn unter Kühlung mit wenig concentrirter Kalilauge (1 Th. KOH, 2 Theile Wasser) an, erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbad und trennt durch Absaugen das ausgeschiedene braunrothe Kaliumsalz von der Mutterlauge. Letztere, welche noch beträchtliche Mengen β -Bromcarmin enthält, findet später zum ersten Anfeuchten neuen Roh- β -Bromcarmins vor dem Zusatz der Kalilösung Verwendung. Das auf der Saugplatte zurückgebliebene Kaliumsalz wird noch feucht durch verdünnte Salzsäure zerlegt und ausgewaschen. Durch Lösen in kaltem Aceton und Wasserzusatz erhält man das β -Bromcarmin rein in kleinen gelben Nadelchen. Die Ausbeute beträgt mindestens 20 pCt., erhöhte sich aber bisweilen ohne bisher feststellbare Ursache sehr beträchtlich.

Verbindungen des β -Bromcarmins. β -Bromcarmin giebt ausser den schon bekannten Alkali- noch zahlreiche andere schwerlösliche Salze. Das Ammoniumsalz ist zwar in Wasser leicht löslich, aber in Alkohol unlöslich und wird daher aus alkoholischer Lösung gefällt. Durch Doppelumsetzung kann man daraus leicht Baryum-, Blei- und andere Salze fällen. Sehr charakteristisch und meist hübsch krystallisirt sind die Salze des β -Bromcarmins mit aromatischen Basen. In der Kälte bilden sie sich langsam. Besser erhält man sie, wenn man warme Lösungen von β -Bromcarmin in Aceton, Alkohol oder auch Eisessig mit gleichen Lösungen der Basen, z. B. von *p*-Toluidin, zusammenbringt. Die letztere Verbindung, das

p-Toluidinsalz des β -Bromcarmins, $C_{11}H_9Br_2O_4$, C_7H_9N , fällt dabei in rothen Nadeln aus. Das Salz lässt sich aus siedenden Lösungsmitteln, auch Eisessig, umkrystallisiren, nur muss man dann, um der Dissociation vorzubeugen, etwas freie Base zugeben. Diese eigenthümliche Beständigkeit und die ziemlich langsame Zerlegung, welche die Substanz durch verdünnte kalte Mineralsäuren erfährt, liessen es anfangs zweifelhaft erscheinen, ob die Verbindung nicht vielleicht das Toluidid sei; doch zeigten die fast sofortige Zerlegung durch warme Mineralsäuren, sowie die Brombestimmung deutlich, dass hier das Salz und nicht das Toluidid (Letzteres verlangt 45.28 pCt. Br) vorliegt.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 40° getrocknet: 70° ver­trägt sie noch, bei 120° wird sie gelb, indem das Toluidin allmählich entweicht.

0.1779 g Sbst.: 0.2610 g CO₂, 0.0479 g H₂O. — 0.1215 g Sbst.: 0.1792 g CO₂, 0.0341 g H₂O. — 0.2020 g Sbst.: 4.4 ccm N (17°, 764 mm). — 0.1409 g Sbst.: 0.1445 g AgBr. — 0.1735 g Sbst.: 0.1771 g AgBr. — 0.1707 g Sbst.: 0.1738 g AgBr.

C₁₈H₁₄NBr₃O₄.

Ber. C 39.42, H 2.52, N 2.50, Br 43.70.

Gef. » 40.01, 40.22, » 2.99, 3.24, » 2.55, » 43.61, 43.28, 43.01.

Aehnliche, gut krystallisirte Salze wurden mit Anilin, α- und β-Naphtylamin, ψ-Cumidin und p-Anisidin erhalten.

Die Zerlegung des Toluidinsalzes mit Säure ergab reines β-Bromcarmin:

0.1849 g Sbst.: 0.2363 g AgBr.

C₁₁H₅Br₃O₄. Ber. Br 54.42. Gef. Br 54.38.

Diese Salze wurden namentlich auch dargestellt in der Hoffnung, sie mit Vortheil zur Reinigung des β-Bromcarmins anstelle der Alkalisalze verwenden zu können. Dies ist aber, wenigstens für die erste Reinigung des β-Bromcarmins nicht der Fall, da die gebildeten Salze dann in den Nebenproducten gelöst bleiben. Sehr brauchbar sind sie zur Erkennung von β-Bromcarmin und zur Trennung des β-vom α-Bromcarmin, welches unter denselben Umständen derartige Salze nicht giebt¹⁾.

Gelegentlich unserer Untersuchung der Bromcarmine haben wir auch die Frage zu entscheiden versucht, ob sie mit den Verbindungen identisch sind, welche beim Vermischen kalter, verdünnter, wässriger Cochenillelösungen mit Bromwasser augenblicklich in so reichlicher Menge entstehen. Wir haben festgestellt, dass hier nicht identische Verbindungen vorliegen, über die wir aber erst berichten wollen, wenn wir zu durchsichtigeren Ergebnissen über dieselben gelangt sein werden.

¹⁾ Neuerdings haben Dr. I. Fränckel und ich gefunden, dass sich auch vom α-Bromcarmin, wenn auch unter anderen Entstehungsbedingungen, ähnliche Salze erhalten lassen. Beim Anreiben von α-Bromcarmin mit concentrirter, wässriger Sodalösung erstarrt die Mischung zu einem gelben Brei des Natriumsalzes. Fügt man zu mit Alkohol angeriebenem α-Bromcarmin p-Toluidin, so geht Alles in Lösung, aus der sich nach dem Filtriren alsbald das Toluidinsalz in hübschen gelben Nadeln abscheidet.

Toluidinsalz des α-Bromcarmins, C₁₀H₄Br₄O₃, C₇H₇.NH₂.

0.1980 g Sbst.: 0.2480 g AgBr. — 0.2606 g Sbst.: 5.1 ccm N (15°, 756 mm).

C₁₇H₁₃NBr₄O₃. Ber. Br 53.45, N 2.34.

Gef. » 53.48, » 2.29.

Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei ca. 165°, Sodalösung zersetzt es leicht. Liebermann.

Viel Zeit und Mühe haben wir auch darauf verwandt, die entbromten Grundverbindungen der Bromcarmine kennen zu lernen. Wir haben diese Verbindungen auch erhalten, sogar analysirt und in Derivate übergeführt; die ungünstige Beschaffenheit derselben — sie stellen farblose Harze dar — und Materialmangel haben aber bisher einen tieferen Einblick verhindert, sodass wir auch ihre Beschreibung einer späteren Mittheilung vorbehalten wollen.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

18. L. Mamlock und R. Wolfenstein: Zur Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Fettamine.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Januar.)

Im Anschluss an die Untersuchung des Einen von uns über die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Piperidinbasen wurden Versuche in Aussicht gestellt, diese Reaction auch auf die Fettamine zu übertragen. Wir sehen uns jetzt zu einer kurzen Mittheilung der von uns nach dieser Richtung hin erzielten Resultate veranlasst, um unsere Arbeit ungestört fortführen zu können¹⁾.

**Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Dipropylamin:
Bildung von Dipropylhydroxylamin.**

Dipropylamin (60 g) wurde mit einem kleinen Ueberschuss der molekularen Menge von Wasserstoffsperoxyd (1100 ccm einer 2.5-procentigen Lösung) angesetzt, die Lösung nach völligem Verbrauch des Wasserstoffsperoxyds mit Salzsäure neutralisirt und im Vacuum stark eingeengt. Die concentrirte Lösung, die das salzsaure Salz der oxydirten Base enthielt, wurde mit Kalilauge zerlegt und das sich abscheidende Oel nach dem Trocknen über Natriumsulfat im Vacuum (30 mm) destillirt. Hierbei ging zunächst unverändertes Dipropylamin über; dann destillirte von 68—74° eine Substanz, die in der Vorlage zu einer weissen Krystallmasse erstarrte; bei nochmaligem Fractioniren soll dieselbe zwischen 72—74°. Ausbeute: 40 pCt. der Theorie,

Der Körper erwies sich als Dipropylhydroxylamin.

0.2415 g Sbst.: 0.5443 g CO₂, 0.2788 g H₂O.

(C₃H₇)₂N.OH. Ber. C 61.5, H 12.8.

Gef. » 61.5, » 12.8.

¹⁾ Die HHrn. Dunstan und Goulding (Journ Chem. Soc. 75, 1004) haben trotz meiner Mittheilung (Diese Berichte 33, 688), dass ich die obige Reaction weiter bearbeite, ganz analoge Versuche vorgenommen. W.

Dipropylhydroxylamin, $(C_3H_7)_2N.OH$, ist ein weisser krystallinischer, in Wasser, Alkohol und Aether löslicher Körper von alkalischer Reaction und angenehm würzigem Geruch. Entsprechend seinem Hydroxylamin-Charakter reducirt es Fehling'sche Lösung, Kupferacetat und Silberlösung. Auffallender Weise röthet es fuchsin-schweflige Säure. Bei der Reduction mit Zink und Salzsäure wird es quantitativ in Dipropylamin zurückverwandelt, das als bromwasserstoffsäures Salz zur Analyse gelangte.

0.2436 g Sbst.: 0.2522 g AgBr.

$(C_3H_7)_2NH.HBr$. Ber. Br 43.95. Gef. Br 44.02.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Dipropylhydroxylamin: Bildung von Dipropylsulfaminsäure.

Auch in dem Verhalten gegen schweflige Säure zeigt sich die Hydroxylamin-Natur der vorliegenden Verbindung: wie das Hydroxylamin mit schwefliger Säure Sulfaminsäure bildet, so entsteht hier das entsprechende Alkylderivat, die Dipropylsulfaminsäure.

Dipropylhydroxylamin wurde mit der molekularen Menge einer 33-procentigen Natriumbisulfatlösung versetzt und die momentan gebildete Säure durch concentrirte Salzsäure als weisse Krystallmasse ausgefällt. Schmp. 135° nach dem Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin.

0.2708 g Sbst.: 0.3950 g CO_2 , 0.2077 g H_2O . — 0.1776 g Sbst.: 0.2906 g $BaSO_4$.

$(C_3H_7)_2N.SO_3H$. Ber. C 39.8, H 8.3, S 17.7.

Gef. » 39.8, » 8.5, » 17.8.

Die Dipropylsulfaminsäure röthet Lakmuspapier; sie enthält weder schweflige Säure, da sie keine Spur Jodstärkeblau entfärbt, noch Schwefelsäure, da mit Baryumchlorid keine Fällung entsteht.

Von den bisher bekannten Sulfaminsäuren ist nach dieser Reaction nur die Piperidinsulfosäure¹⁾ dargestellt worden. Die wenigen, der Fettreihe angehörenden Glieder, wurden durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf die salzsauren Amine²⁾, oder von Schwefelsäureanhydrid auf die Amine³⁾ erhalten.

Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Tripropylamin: Bildung von Tripropylaminoxid.

Tripropylamin (30 g) wurde mit Wasserstoffsperoxyd (320 ccm, 3 pCt.) und der zur Lösung erforderlichen Menge Aceton angesetzt. Nach beendigter Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds wurde die Lösung auf dem Wasserbade concentrirt und eine geringe Menge unveränderten Tripropylamins durch Ausäthern entfernt. Sodann wurde die gebildete oxydirte Base von den anorganischen Verun-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2991.

²⁾ Ann. d. Chem. 222, 129.

³⁾ Diese Berichte 16, 1265.

reinigungen des Wasserstoffsperoxyds durch Chloroform-Extraction getrennt. Nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterblieb das Tripropylaminoxid in fast quantitativer Ausbeute als ein im Exsiccator krystallinisch erstarrender, an der Luft leicht zerfliesslicher Körper von basischen Eigenschaften.

Die halogenwasserstoffsauren Salze sind hygroskopisch. Das gut krystallisirte Pikrat (Schmp. 130°) wurde analysirt:

0.2778 g Sbst.: 0.4689 g CO₂, 0.1639 g H₂O. — 0.1389 g Sbst.: 17.6 ccm N (21°, 758 mm).

C₁₅H₂₄N₄O₈. Ber. C 46.4, H 6.2, N 14.4.

Gef. » 46.0, » 6.5, » 14.4.

Um die Art der Bindung des Sauerstoffatoms im Tripropylaminoxid kennen zu lernen, untersuchten wir sein Verhalten beim Erhitzen, in der Erwartung, dass die dabei eventuell auftretenden Zersetzungsproducte uns den gewünschten Aufschluss geben würden.

Unter der Einwirkung der Hitze spielten sich neben einander zwei Reactionen ab; einerseits der Zerfall in Dipropylhydroxylamin und Propylen, das durch Brom absorbirt und als Propylenbromid (Sdp. 141°) analysirt wurde:

0.1862 g Sbst.: 0.3477 g AgBr.

C₃H₆Br₂. Ber. Br 79.20. Gef. Br 79.46;

andererseits findet Rückbildung von Tripropylamin statt. Dieses gelangte als Pikrat zur Analyse:

0.1819 g Sbst.: 0.3212 g CO₂, 0.1140 g H₂O.

C₁₅H₂₄N₄O₇. Ber. C 48.4, H 6.5.

Gef. » 48.2, » 6.9.

Beim Erhitzen im Vacuum tritt dieser letztere Zerfall vollständig zurück, indem das Tripropylaminoxid glatt in Propylen und Dipropylhydroxylamin übergeht.

Analyse des gebildeten Dipropylhydroxylamins:

0.2568 g Sbst.: 0.5773 g CO₂, 0.2955 g H₂O.

(C₃H₇)₂N.OH. Ber. C 61.5, H 12.8.

Gef. » 61.3, » 12.8.

Das gebildete Propylen wurde bei diesem im Vacuum vorgenommenen Versuch nicht besonders identificirt.

Diese Reaction, die Ueberführung des Tripropylaminoxids in Dipropylhydroxylamin, ist von gewissem Interesse; denn sie schliesst — da das Dipropylhydroxylamin bei der Reduction leicht in Dipropylamin übergeht — den Abbau eines tertiären, aliphatischenamins zu einem secundären in sich.

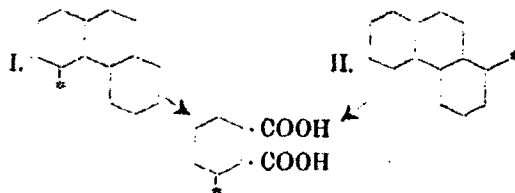
Organ. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

19. R. Pschorr, O. Wolfes und W. Buckow:
 Synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe; Synthese von
 (1)- und (3)-Methoxyphenanthren.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Bei den Derivaten des Phenanthrens gelang es bisher nur in einzelnen Fällen die Stellung der Substituenten zu ermitteln. Der Grund hierfür liegt sowohl in der grossen Anzahl der möglichen Isomeren, wie in der Unzulänglichkeit der angewandten Untersuchungsmethoden. So giebt die Oxydation eines Phenanthrenderivates zum Chinon nur sicheren Anschluss, wenn die Substitution an einem der beiden Brückenkohlenstoffe des Phenanthrens erfolgt ist, da dann bei der Oxydation der substituierende Rest eliminirt und durch Sauerstoff ersetzt wird. Auch die weitergehende Oxydation zu Derivaten der Diphensäure oder Phtalsäure eignet sich wenig zu Constitutionsbeweisen. Denn einerseits sind Diphensäurederivate bestimmter Constitution nur in geringer Anzahl bekannt, andererseits lassen die resultirenden substituirten Phtalsäuren eine doppelte Deutung über die Natur des Phenanthrenderivates zu, da, wie leicht ersichtlich, einer orthosubstituirten Phtalsäure z. B. ein Phenanthrenderivat sowohl von Formel I wie II zu Grunde liegen kann:



Bei manchen Derivaten des Phenanthrens wird überdies gerade der substituirte Benzolkern durch die Oxydation zerstört, sodass nur Phtalsäure resultirt¹⁾, was einen Rückschluss auf die Constitution des Phenanthrenderivates nicht gestattet.

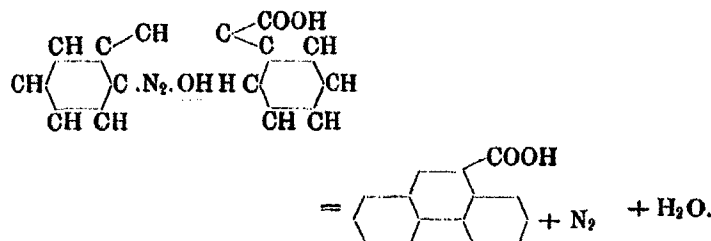
Ganz abgesehen von den geringen Ausbeuten sind für eine Ortsbestimmung bei Phenanthrenderivaten auch die bisherigen synthetischen Methoden nicht brauchbar. Die Bildungsweisen auf pyrogenem Wege gestatten in Folge der anzuwendenden hohen Temperaturen keine Verallgemeinerung, während eine Uebertragung der Condensation von *o*-Brombenzylbromid zu Phenanthren auf dessen Derivate nur zu symmetrischen Polysubstitutionsproducten führen würde.

¹⁾ Vongerichten, Diese Berichte 31, 2925.

Dagegen kann durch eine Verallgemeinerung der von Pechorr aufgefundenen Synthese des Phenanthrens ¹⁾ ein Einblick in die Constitution mancher Phenanthrenderivate gewonnen werden.

Diese Synthese beruht auf folgendem Verfahren.

Nach der Perkin'schen Methode lässt sich durch Condensation von *o*-Nitrobenzaldehyd mit Phenyllessigsäure die (α)-Phenyl-*o*-nitrozimmsäure und durch Reduction derselben die zugehörige Aminosäure leicht gewinnen. Die Diazoverbindung der Letzteren, in schwach saurer Lösung mit Kupferpulver durchgeschüttelt, liefert unter Abspaltung von Stickstoff und Wasser durch Ringschluss Phenanthrencarbonsäure, welche bei der Destillation Kohlendioxyd verliert:



Diese Reactionen vollziehen sich bei mässigen Temperaturen, so dass es gelingt, zu Phenanthrenderivaten bestimmter Constitution zu gelangen, wenn statt der Phenyllessigsäure oder des *o*-Nitrobenzaldehyds deren Substitutionsproducte verarbeitet werden.

Untersuchungen, ob sich an Stelle der Phenyllessigsäure und ihrer Derivate etwa auch die entsprechenden Nitrile zur Phenanthrenbildung eignen, hatten nicht den gewünschten Erfolg, weil die durch Condensation mit *o*-Nitrobenzaldehyd gebildeten (α)-Phenyl-*o*-nitrozimmsäurenitrile sich bei der Reduction gleichzeitig unter Ringschluss zu (α)-Amino-(β)-phenylchinolinen umlagerten ²⁾:

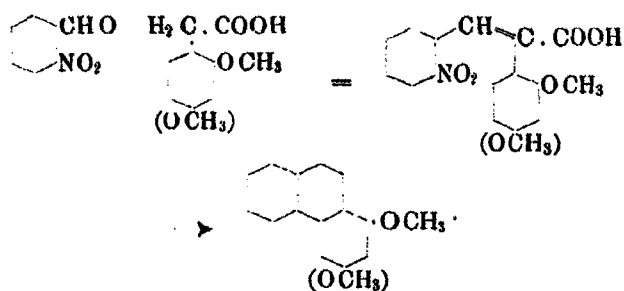


In der vorliegenden Arbeit wurde die Methoxylgruppe als Substituent gewählt, einerseits, da diese bei den erst genannten Reactionen keine Veränderung erleidet, während andererseits die wichtigsten Derivate der Stammsubstanz, wie Nitro- und Amino-Verbindungen, sowie Sulfosäuren des Phenanthrens sich zur Charakterisirung unschwer in die Oxy- und somit auch Methoxyl-Verbindungen überführen lassen.

¹⁾ Diese Berichte 29, 496.

²⁾ Diese Berichte 31, 1289 und 32, 3399.

Als Ausgangsmaterial diente neben *o*-Nitrobenzaldehyd *o*- und *p*-Methoxyphenyllessigsäure, es kann daher den Methoxygruppen in den substituierten Phenanthrenen nur die Stellung 1 bzw. 3 zukommen:



Die *p*-Methoxyphenyllessigsäure wurde nach den Vorschriften von Gabriel¹⁾, Salkowski²⁾ und Cannizzaro³⁾ aus Benzylcyanid gewonnen, es gelang uns jedoch durch Veränderung der Versuchsbedingungen das Verfahren theilweise zu vereinfachen und bessere Ausbeuten zu erzielen. Die *o*-Methoxyphenyllessigsäure war bisher noch nicht bekannt. Wir erhielten sie aus Saligenin, C₆H₄(CH₂.OH)(OH)[1:2], indem wir dieses am Phenolsauerstoff methylirten und den *o*-Methoxybenzylalkohol über das Chlorid und Cyanid in die gewünschte Säure C₆H₄(CH₂.COOH)(OCH₃)[1:2] überführten. Etwas beeinträchtigt wurden die Ausbeuten dadurch, dass neben dem Cyanid auch *o*-Methoxybenzyläthyläther, C₆H₄(CH₂.OC₂H₅)(OCH₃)[1:2], entstand, weil Cyankali bei Gegenwart von Alkohol theilweise wie alkoholisches Kali auf das *o*-Methoxybenzylchlorid einwirkte.

Die Condensation der substituirten Phenyllessigsäuren mit *o*-Nitrobenzaldehyd, zu (α -Methoxyphenyl-*o*-nitrozimmtsäure, sowie deren weitere Verarbeitung zu 1- bzw. 3-Methoxyphenanthren erfolgte analog der Synthese des Stammkohlenwasserstoffes. Gleich diesem besitzen auch seine Methoxyderivate die Fähigkeit, gut krystallisierende Doppelverbindungen mit Pikrinsäure zu bilden, die sich leicht wieder zerlegen lassen und daher zweckmässig zur Isolirung und Reinigung der Methoxyphenanthrene benutzt werden können. Durch Oxydation mit Chromsäure wurde ein 3-Methoxyphenanthrenchinon erhalten, dagegen liessen sich aus 1-Methoxyphenanthren, sowie aus der zugehörigen Carbonsäure durch Oxydation nur amorphe, gelbbraune, zur Analyse nicht geeignete Producte gewinnen.

¹⁾ Diese Berichte 14, 2312; 15, 335.

²⁾ Diese Berichte 17, 506; 22, 2139.

³⁾ Ann. d. Chem. 117, 243.

Experimentelles.

I. Synthese von 1-Methoxyphenanthren.

Saligeninmethyläther, $C_6H_4(CH_2.OH)(OCH_3)$.

Dieser Methyläther wurde bereits von Cannizzaro und Körner¹⁾ durch Kochen der methylalkoholischen Lösung von Saligenin mit Kali und Methyljodid dargestellt und als ein farbloses, bei 247.5° siedendes Oel beschrieben. Da wir jedoch fanden, dass bei einem Ueberschuss von Jodmethyl in der Hitze leicht beide Hydroxyle methylirt werden, so wurde folgendes Verfahren eingeschlagen.

Man löst 124 Theile Saligenin in der berechneten Menge titrirter, ca. 12-proc. methylalkoholischer Kalilauge und lässt nach Zugabe von 160—170 Theilen Jodmethyl 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Alsbald beginnt die Ausscheidung von Jodkalium, welches nach beendeter Reaction durch Wasserzusatz gelöst wird. Nach Verdampfen des Alkohols hinterbleibt der Methyläther in Wasser suspendirt als dunkles Oel, das leicht in Aether geht. Man wäscht die ätherische Lösung wiederholt mit verdünnter Natronlauge und Wasser, trocknet sie über Kaliumcarbonat und destillirt den Rückstand. Die Ausbeute an der bei 248—250° übergehenden Fraction beträgt ungefähr 75 pCt. der Theorie.

0.2317 g Sbst.: 0.5888 g CO₂, 0.1543 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 69.57, H 7.25.

Gef. » 69.30, » 7.39.

Das zweifach methylirte Saligenin, den bisher unbekanntem *o*-Methoxybenzylmethyläther, $C_6H_4(CH_2.OCH_3)(OCH_3)[1:2]$, erhält man durch Erhitzen von Saligenin mit der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge und 2¹/₂ Molekülen Jodmethyl. Das Product wird in eben beschriebener Weise isolirt und bildet ein farbloses, eigenthümlich riechendes Oel, das bei 229—230° (Therm. g. i. D.) unzersetzt siedet. Vor- und Nachlauf besitzen einen ekellhaften Geruch.

0.1697 g Sbst.: 0.4428 g CO₂, 0.1230 g H₂O.

C₉H₁₂O₂. Ber. C 71.05, H 7.90.

Gef. » 71.16, » 8.05.

o-Methoxybenzylchlorid, $C_6H_4(CH_2Cl)(OCH_3)$.

Leitet man in Methylsaligenin trocknes Salzsäuregas unter Köhlen ein, so trübt sich die Flüssigkeit alsbald und theilt sich schliesslich in 2 Schichten. Sobald Gewichtsconstanz eingetreten ist, wird die ölige Suspension mit wenig Aether aufgenommen und durch mehrmaliges Durchschütteln mit Wasser gewaschen. Zur Weiterver-

¹⁾ Diese Berichte 5, 436.

arbeitung ist das Rohproduct genügend rein. Will man jedoch das Chlorid völlig rein erhalten, so muss die ätherische Lösung möglichst scharf über Chlorcalcium getrocknet werden, da in Gegenwart von Wasser bei der Destillation völlige Zersetzung unter Salzsäureentwicklung eintritt. Unter 11 mm Druck siedet das Chlorid bei 110–112° (Therm. g. i. D.) unzersetzt als farbloses Oel und erstarrt beim Abkühlen zu sechsseitigen Platten, welche bei 29–30° schmelzen und sich bei längerem Stehen schwach rosa färben. Die Substanz besitzt einen stechenden, die Schleimhäute stark angreifenden Geruch und zersetzt sich beim Aufbewahren unter Salzsäureentwicklung zu einer rosa gefärbten, anfangs zähen, dann spröde und glasartig werdenden Masse. Die Ausbente an reinem Product beträgt ca. 70 pCt. der Theorie.

0.1930 g Sbst.: 0.1755 g AgCl.

C_8H_9ClO . Ber. Cl 22.68. Gef. Cl 22.50.

o-Methoxybenzylcyanid, $C_6H_4(CH_2.CN)(OCH_3)$.

55 Th. *o*-Methoxybenzylchlorid, in achtfacher Menge Alkohol gelöst, werden mit 25 Th. Cyankalium in 30 Th. Wasser zwei Stunden am Rückflusskühler bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Nach Wasserzusatz destillirt man den Alkohol ab und nimmt die breiartig erstarrte Masse mit Aether auf. Der getrocknete Aetherrückstand wird im Vacuum destillirt und das unter 11–15 mm bei 120–170° übergehende farblose Oel aufgefangen. Es erstarrt beim Abkühlen zu einem Krystallbrei und besitzt genügende Reinheit zur Verarbeitung auf die Säure. Analysenrein lässt sich das Cyanid durch Lösen in Benzol und Ausfüllen mit Ligroin in langen, dünnen Prismen gewinnen, die bei 68° schmelzen. Die reine Substanz destillirt unter 15 mm Druck bei 141–143° (Therm. g. i. D.) und besitzt namentlich in Dampfform einen widerwärtigen, erstickenden Geruch, der an Blausäure und Benzylcyanid erinnert. Sie ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther.

0.1900 g Sbst.: 0.5113 g CO_2 , 0.1097 g H_2O . — 0.2058 g Sbst.: 16.6 ccm N (19°, 763 mm).

C_9H_9NO . Ber. C 73.47, H 6.12, N 9.52.

Gef. » 73.37, » 6.41, » 9.31.

Der neben dem Cyanid gebildete *o*-Methoxybenzyläthyläther, $C_8H_7(CH_2.OC_2H_5)(OCH_3)[1:2]$, lässt sich am besten bei der Verseifung des Cyanids isoliren, da eine Trennung der beiden Producte durch fractionirte Destillation nicht gelingt.

o-Methoxyphenyllessigsäure, $C_6H_4(CH_2.COOH)(OCH_3)$.

Zur Verseifung des *o*-Methoxybenzylcyanids erhitzt man 1 Th. desselben mit 6 Th. ca. 15-procentiger alkoholischer Kalilauge und

1 Th. Wasser in Druckflaschen vier Stunden auf 100°. Nach Wasserzusatze wird der Alkohol verdampft und die alkalische Lösung ausgeföhrt. Aus dem Aetherauszug lässt sich der oben erwähnte *o*-Methoxybenzyläther gewinnen, während aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure die *o*-Methoxyphenyllessigsäure krystallinisch gefällt wird. Sie krystallisiert aus Wasser in farblosen, flachen Spiessen, die bei 124° schmelzen. Aus concentrirter heisser, wässriger Lösung (1:20) fällt das Product anfangs ölig, es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton, Chloroform, heissem Toluol oder Benzol, schwer löslich in heissem Ligroin oder Petroläther. Die Ausbeute beträgt auf Saligeninmethyläther berechnet ca. 40 pCt. der Theorie.

0.2036 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.4820 g CO₂, 0.1111 g H₂O.

C₉H₁₀O₃. Ber. C 65.06, H 6.02.

Gef. » 64.57, » 6.06.

o-Methoxybenzyläthyläther, C₆H₄(CH₂.OC₂H₅)¹(OCH₃)².

Wie schon erwähnt, bildet sich neben dem Cyanid bei der Einwirkung des alkoholischen Cyankaliums auf *o*-Methoxybenzylchlorid der Aethyläther des *o*-Methoxybenzylalkohols, welcher nach dem Verseifen des Cyanids der alkalischen Flüssigkeit durch Aether entzogen werden kann. In grösserer Reinheit erhält man jedoch dieses Product, wenn man *o*-Methoxybenzylchlorid eine Stunde bei Wasserbadtemperatur mit etwas mehr, als der berechneten Menge 5-procentigen Natriumalkoholat am Rückflusskühler kocht. Nach Wasserzusatze wird der Alkohol verjagt und das Oel in Aether gesammelt. Man trocknet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand. Der *o*-Methoxybenzyläther ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 754 mm Druck bei 230—232° (Therm. g. i. D.) unzersetzt übergeht. Der Geruch, ähnlich dem des *o*-Methoxybenzylmethyläthers, erinnert etwas an den des Cyanids.

Zur Analyse I wurde die durch alkoholisches Cyankalium, zu II die durch Natriumalkoholat gewonnene Substanz verwendet.

I. 0.1767 g Sbst.: 0.4628 g CO₂, 0.1436 g H₂O. — II. 0.1508 g Sbst.: 0.4006 g CO₂, 0.1178 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.28, H 8.43.

Gef. » I. 71.43, II. 72.44. » I. 9.03, II. 8.68.

(*α*)-*o*-Methoxyphenyl-*o*-nitrozimmtsäure.

CH=C—COOH

C₆H₄

NO₂ C₆H₄. OCH₃.

Man erhitzt das bei 120° getrocknete Natriumsalz der *o*-Methoxyphenyllessigsäure mit der berechneten Menge *o*-Nitrobenzaldehyd und der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid 22—24 Stunden auf 100°.

Schon bald nach dem Mischen erstarrt die Masse zu einem schlammigen Brei und bildet nach dem Erhitzen in der Wärme eine röthliche Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt. Das Essigsäureanhydrid wird durch Erwärmen mit Wasser zerstört und aus der Lösung scheidet sich beim Abkühlen die (*α*)-*o*-Methoxy-*o*-nitrophenylzimmtsäure krystallinisch aus. Aus heissem Alkohol krystallisirt sie in schwach gelb gefärbten, beiderseitig zugespitzten Tafelchen, die bei 219–220° [corr.] schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der Theorie.

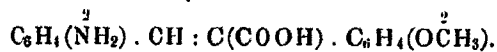
0.3128 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.7352 g CO₂, 0.1261 g H₂O. —
0.3624 g Sbst.: 15.6 ccm N (20°, 752 mm).

C₁₆H₁₃NO₅. Ber. C 64.21, H 4.35, N 4.68.

Gef. » 64.10, » 4.48, » 4.87.

Die Säure ist leicht löslich in den meisten der gebräuchlichen, organischen Lösungsmittel fast unlöslich in Wasser und unlöslich in Ligroin oder Petroläther. Von den in Wasser schwer löslichen Salzen bildet das Silbersalz farblose Nadelchen, das Baryumsalz einen farblosen, voluminösen Niederschlag, das Platinsalz krystallisirt in hellgelben, das Ferrisalz in gelbbraunen, flachen Nadeln.

(*α*)-*o*-Methoxyphenyl-*o*-aminozimmtsäure,



Man bereitet sich eine Reduktionsmischung, indem man eine Lösung von 200 g Eisenvitriol in 600 ccm Wasser mit 500 ccm concentrirtem Ammoniak fällt und auf 93° erhitzt. Ist in diese die Lösung von 30 g (*α*)-*o*-Methoxyphenyl-*o*-nitrozimmtsäure in 200 ccm verdünntem, heissem Ammoniak, in kleinen Portionen eingetragen, so wird die Masse kurze Zeit gekocht und dann eine Viertelstunde auf dem Wasserbade digerirt. Aus der vom Eisenschlamm heiss filtrirten Lösung fällt nach dem Abkühlen auf Zusatz von verdünnter Salzsäure die Aminosäure in citronengelben Flocken aus, die beim Reiben mit dem Glasstab in eine fast farblose, krystallinische Form übergehen. Es empfiehlt sich zur Reinigung Salzsäure bis zur Lösung der Aminosäure zuzusetzen, zu filtriren und mit Ammoniak zu füllen, bis die Flüssigkeit nur mehr schwach sauer reagirt. Die Ausbeute beträgt 70–75 pCt. der Theorie. Aus Alkohol krystallisirt die Substanz in schwach gelbgefärbten, beiderseitig zugespitzten Prismen vom Schmp. 169° [corr.].

0.2961 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.7732 g CO₂, 0.1547 g H₂O. —
0.2156 g Sbst.: 13.4 ccm N (22°, 751 mm).

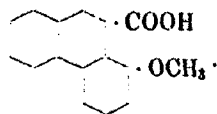
C₁₆H₁₅NO₅. Ber. C 71.38, H 5.58, N 5.20.

Gef. » 71.21, » 5.81, » 5.07.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, Aceton, Essigester, wenig löslich in Aether, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Ligroin oder Petroläther.

Das Baryumsalz bildet einen farblosen, krystallinischen, das Bleisalz einen amorphen Niederschlag, das Kupfersalz krystallisiert in laugen, sternförmig gruppirten, grünlichen Nadeln, das Pikrat in kugelig angeordneten Aggregaten kleiner Nadelchen. Leichter löslich als diese sind die aus concentrirter Lösung ebenfalls in Nadeln krystallisirenden Salze, das Sulfat, Nitrat und Hydrochlorat.

1-Methoxyphenanthren-10-carbonsäure,



10.5 g Aminozimmtsäure werden in 260 ccm verdünnter Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.19 und 260 ccm Wasser gelöst und durch Zusatz von wenig mehr als der berechneten Menge 5-fach-normaler Natriumnitrit-Lösung in der Kälte diazotirt. Zur Zersetzung der Diazoverbindung setzt man molekulares Kupfer ¹⁾ zu und schüttelt, bis die Farbe der Flüssigkeit von Gelb in Grün umschlägt und mit R-Salz keine Färbung mehr erzielt wird. Nachdem Natronlauge bis zur schwach-alkalischen Reaction zugesetzt ist, filtrirt man vom Kupferschlamm ab und fällt die Carbonsäure mit verdünnter Salzsäure. Durch Ausäthern der Mutterlauge lassen sich noch weitere Mengen der Säure gewinnen. Die Ausbeute beträgt ca. 55 pCt. der Theorie. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die 1-Methoxyphenanthren-10-carbonsäure in glänzenden, schwach gelb gefärbten Blättchen, welche bei 215° [corr.] schmelzen.

0,2811 g Subst. (im Vacuum getrocknet): 0,7855 g CO₂, 0,1278 g H₂O.

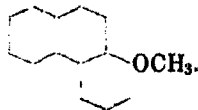
C₁₆H₁₂O₃. Ber. C 76,19, H 4,76.

Gef. » 76,21, » 5,05.

Die Substanz ist leicht löslich in den meisten, gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Ligroin, Petroläther und Wasser. Von den Salzen ist das in Blättchen krystallisirende Baryumsalz in Wasser ziemlich leicht löslich. Das Silbersalz und das Bleisalz bilden farblose feine Nadelchen, das Kupfersalz besteht aus grünlichen, das Platinsalz aus schwach gelben, das Eisensalz aus gelben flachen Nadeln.

¹⁾ Das Kupferpulver wurde nach der Vorschrift von Gattermann, diese Berichte 23, 1218, gewonnen. Es lässt sich, entgegen der Ansicht Gattermann's, ganz leicht in trockenem Zustand erhalten, wenn die gut abgepresste Kupferpaste mit Alkohol und Aether gewaschen und darauf im Vacuum getrocknet wird. Das so erhaltene dunkelrothe Pulver verändert sich nicht beim Aufbewahren.

1-Methoxyphenanthren,



Die Abspaltung von Kohlensäure aus der 1-Methoxyphenanthren-10-carbonsäure gelingt am besten beim Destilliren unter 150—200 mm Druck. Das ölige Destillat erstarrt beim Uebergiessen mit Aether sofort zu einer farblosen, harten, krystallinischen Masse, die allmählich sich in Aether löst. Unverändert übergegangene Carbonsäure wird durch Durchschütteln der ätherischen Lösung mit verdünntem Ammoniak entfernt, das Methoxyphenanthren hinterbleibt nach Verdampfen des Aethers als nicht krystallisirende Masse, die sich über das Pikrat oder durch Lösen in Ligroin reinigen lässt. Beim Reiben mit dem Glasstab scheidet sich das Phenanthrenderivat aus diesem Lösungsmittel krystallinisch ab und wird durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol in langen, verfilzten, seidenglänzenden Nadeln erhalten, welche bei 103° zu sintern beginnen und bei 105—106° schmelzen.

0.2242 g Subst. (im Vacuum getrocknet): 0.7096 g CO₂, 0.1236 g H₂O.

C₁₅H₁₂O. Ber. C 86.54, H 5.77.

Gef. » 86.32, » 6.12.

Das Methoxyphenanthren ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, dagegen kaum löslich in Wasser.

Versetzt man eine concentrirte Lösung von Methoxyphenanthren mit einer gesättigten, alkoholischen Pikrinsäurelösung, so erstarrt die Flüssigkeit schnell zu einem rothgelben Krystallbrei. Aus Alkohol krystallisirt das Pikrat in büschelförmigen Aggregaten langer, gelbrother Nadeln vom Schmp. 153° (corr.). Die Doppelverbindung wird schon in der Kälte durch Wasser in ihre Componenten zerlegt.

0.1456 g Subst. (im Vacuum getrocknet): 12.2 ccm N (21°, 754 mm).

C₁₅H₁₂O · C₆H₃N₃O₇. Ber. N 9.61. Gef. N 9.46.

Trotz eingehender Versuche gelang es nicht, das Methoxyphenanthren oder dessen Carbonsäure zum 1-Methoxyphenanthrenchinon zu oxydiren. Es resultirten stets amorphe, gelbbraune Producte, die leicht verschmierten und sich auch durch Lösen in organischen Solventien oder in Natriumbisulfit nicht reinigen liessen.

II. Synthese von 3-Methoxyphenanthren.

p-Nitrobenzylcyanid, C₆H₄(CH₂.¹CN)(NO₂).⁴

117 g Benzylcyanid werden langsam zu 700 g gut gekühlter, rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52) unter kräftigem Umrühren hinzugefügt, wobei die Temperatur 7° nicht übersteigen soll. Die erhaltene Lösung wird auf Eis gegossen und nach wehrstündigem Stehen das ausgeschiedene Gemisch der drei isomeren Nitrobenzyl-

cyanide abgesaugt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man etwa 100 g reines *p*-Nitrobenzyleyanid vom Schmp. 117°.

p-Aminobenzyleyanid, $C_6H_4(CH_2.CN)(NH_2)$.

16.2 g Nitrobenzyleyanid und 22 g Zinn werden mit 200 ccm Alkohol übergossen und allmählich 100 ccm rauchende Salzsäure zugegeben. Es empfiehlt sich, das Gemenge andauernd zu schütteln und eine Erwärmung über 25° zu vermeiden. Ist das Zinn nahezu verschwunden, so erwärmt man unter häufigem Umschütteln auf etwa 50°, bis eine Probe der Flüssigkeit sich in Natronlauge klar und nur mit schwach gelber Farbe löst. Der Alkohol wird im Vacuum verjagt, bis das Zinndoppelsalz der Base auszukrystallisiren beginnt. Dann bringt man dieses durch Wasserzusatz wieder in Lösung und übersättigt unter Kühlung mit Natronlauge. Eine dabei auftretende Färbung zeigt unvollkommene Redaction oder zu heftige Einwirkung an. Die zum Theil in glänzenden Schuppen ausgeschiedene Base wird der Flüssigkeit mit Aether entzogen und verbleibt nach dem Verdampfen desselben als fast farblose, harte Krystallmasse. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das *p*-Aminobenzyleyanid in glänzenden Blättchen, welche den von Gabriel angegebenen Schmp. 46° besitzen. Die Ausbeute beträgt 85 pCt. der Theorie.

p-Oxybenzyleyanid, $C_6H_4(CH_2.CN)(OH)$.

13.2 g *p*-Aminobenzyleyanid werden in ein zum Sieden erhitztes Gemisch von 400 ccm Wasser und 200 ccm verdünnter (25-procentiger) Schwefelsäure eingetragen und dieser Lösung unter kräftigem Rühren 7 g Natriumnitrit, gelöst in heissem Wasser, tropfenweise zugesetzt; man kühlt dann schnell ab, filtrirt vom Harz und schüttelt das Filtrat mehrmals mit Aether aus. Nach dem Verdampfen des Aethers erhält man das *p*-Oxybenzyleyanid als harten, gelben Krystallkuchen, der durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Schmp. 70°. Die Ausbeute beträgt 70—80 pCt. der Theorie.

p-Methoxybenzyleyanid, $C_6H_4(CH_2.CN)(OCH_3)$.

13.2 g Oxybenzyleyanid werden in der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge mit 15 g Methyljodid durchgeschüttelt. Nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur bringt man das ausgeschiedene Jodkalium durch Wasserzusatz in Lösung, entfärbt mit schwefliger Säure, destillirt den Alkohol ab, versetzt mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction und schüttelt mit Aether aus. Aus der alkalischen Lösung kann man noch etwas unverändertes Oxybenzyleyanid zurückgewinnen. Das nach Verdampfen des Aethers

zurückbleibende Oel wird fractionirt und destillirt unzersetzt zwischen 285° und 290°. Die Ausbeute beträgt 85 pCt. der Theorie.

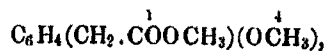
Versuche, das *p*-Methoxybenzylecyanid ausgehend vom Anisalkohol durch Chlorirung desselben und Umsetzung mit Cyankalium zu gewinnen, ergaben in Folge schlechter Ausbeute keine befriedigenden Resultate.

p-Methoxyphenylessigsäure.

14.7 g Methoxybenzylecyanid werden mit 15 ccm Wasser, 45 ccm Alkohol und 7.5 g Kalihydrat fünf Stunden auf 100° erhitzt. Nach Verdampfen des Alkohols scheidet sich auf langsamen Zusatz von Säure die *p*-Methoxyphenylessigsäure aus der abgekühlten Lösung in glänzenden, farblosen Schuppen ab, welche bei 86° schmelzen.

Die Darstellung von Methoxyphenylessigsäure durch Verseifung von Nitrobenzylecyanid, Reduction der Nitrosäure zur *p*-Aminophenylessigsäure, Diazotirung derselben und Methylierung der *p*-Oxyphenylessigsäure erwies sich als unzuweckmässig. Durch Diazotirung der Aminophenylessigsäure wurden nur 50 pCt. der berechneten Menge an Oxyssäure erhalten und aus dieser konnte nur durch Darstellung des Dimethylesters und halbseitige Verseifung desselben reine *p*-Methoxyphenylessigsäure erhalten werden.

Den bisher unbekanntem *p*-Methoxyphenylessigsäuremethylester,



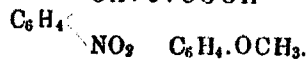
gewinnt man durch Lösen der Oxyssäure in der berechneten Menge (2 Mol.) methylalkoholischer Kalilauge und Erhitzen mit der ebenfalls berechneten Menge (2 Mol.) Jodmethyl auf 100° während 1½ Stunden. Die weitere Verarbeitung geschieht, wie oben beim Methoxybenzylecyanid angegeben ist. Der Ester siedet unter 760 mm Druck bei 263—265° (Therm. g. i. D.; unter 23 mm Druck bei 155—157°) und bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit.

0.2094 g Sbst.: 0.5103 g CO₂, 0.1197 g H₂O.

C₁₀H₁₃O₃. Ber. C 66.67, H 6.67.

Gef. » 66.46, » 6.35.

(α)*p*-Methoxyphenyl-*o*-nitrozimmtsäure,



Molekulare Mengen *o*-Nitrobenzaldehyd und des bei 120° getrockneten Natriumsalzes der Säure werden mit der fünffachen Menge frisch destillirtem Essigsäureanhydrid vierundzwanzig Stunden in Druckflaschen auf 100° erhitzt. Nach vollendeter Reaction wird das Essigsäureanhydrid durch Erwärmen mit dem gleichen Volumen Was-

ser zerstört und die Masse nach Zusatz von heissem Wasser bis zur Trübung der Flüssigkeit der Krystallisation überlassen. Das so gewonnene Rohproduct wird nach dem Auswaschen mit heissem Wasser durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Toluol gereinigt. Aus den essigsäuren Mutterlaugen kann durch Fällung mit Wasser, Ausziehen des erhaltenen dicken Oeles mit Alkali und Ansäuern der alkalischen Lösung noch eine geringe Menge der Säure gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt ca. 50 pCt. der Theorie. Aus Toluol erhält man die Säure als kurze Prismen, aus Alkohol in goldglänzenden Blättchen, die bei 177° [corr.] unter Zersetzung schmelzen.

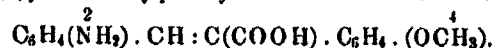
0.2427 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.5715 g CO₂, 0.0968 g H₂O. —
0.2729 g Sbst.: 11.5 ccm N (28°, 754 mm).

C₁₆H₁₃NO₅. Ber. C 64.22, H 4.35, N 4.68.
Gef. » 64.21, » 4.42, » 4.61.

Die (*α*)-*p*-Methoxyphenyl-*o*-nitrozimmtsäure löst sich in drei Theilen siedendem Alkohol, noch leichter in Nitrobenzol und Eisessig, schwerer in Toluol, Benzol, Aether, Aceton, Chloroform. In Wasser und Ligroin ist sie fast unlöslich.

Das Baryum-, Kupfer-, Silber- und Blei-Salz sind sehr schwer löslich und bilden undeutlich krystallisirte Niederschläge. Mit Ausnahme des grünen Kupfersalzes sind dieselben farblos, ebenso das in Blättchen krystallisirende Quecksilbersalz und das in Nadeln an-schiessende Calciumsalz.

(*α*)-*p*-Methoxyphenyl-*o*-aminozimmtsäure,



Die Reduction der eben beschriebenen Nitrosäure sowie die Isolirung der Aminosäure erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie sie bei der (*α*)-*o*-Methoxyphenyl-*o*-aminozimmtsäure bereits beschrieben wurden.

Die (*α*)-*p*-Methoxyphenyl-*o*-aminozimmtsäure existirt offenbar in zwei Modificationen, einer gelben und einer farblosen, wie solches bereits Pschorr bei der (*α*)-Phenyl-*o*-aminozimmtsäure beobachtete¹⁾. Durch Umkrystallisiren der bei der Fällung zunächst erhaltenen gelben Flocken aus Alkohol gewinnt man nebeneinander lange gelbe Spiesse und farblose warzige Kryställchen. Bei wiederholtem Umkrystallisiren wird zuletzt nur die farblose Modification erhalten, doch geht diese beim Erhitzen in die gefärbte Substanz über, sodass beide Formen denselben Schmelzpunkt 149° [corr.], zeigen.

Die Analyse der farblosen Substanz ergab die gleichen Zahlen wie die eines Gemisches etwa gleicher Theile farbloser und gelber Säure. In beiden Fällen wurde die Substanz im Toluolbad getrock-

¹⁾ Diese Berichte 29, 498.

net. Die gelbe Substanz konnte ohne Beimengung der farblosen nicht erhalten werden.

α) farblose Modification:

0.1766 g Sbst.: 0.4606 g CO₂, 0.0894 g H₂O. — 0.2179 g Sbst.: 9.7 ccm N (17°, 774 mm).

C₁₀H₁₅NO₃. Ber. C 71.38, H 5.57, N 5.28.

Gef. » 71.13, » 5.62, » 5.29.

β) gelbe Modification:

0.1745 g Sbst.: 0.4566 g CO₂, 0.0909 g H₂O. — 0.2833 g Sbst.: 13.3 ccm N (21°, 755 mm).

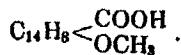
C₁₅H₁₅NO₃. Ber. C 71.38, H 5.57, N 5.28.

Gef. » 71.36, » 5.79, » 5.34.

Die Aminosäure löst sich leicht in siedendem Alkohol (1 Theil in 2 1/2 Theilen), Nitrobenzol, Eisessig, ziemlich leicht in Aceton, Toluol, Chloroform, ziemlich schwer in Aether. In Wasser ist sie nur spurenweise löslich, in Ligroïn unlöslich.

Das Kupfersalz bildet einzeln liegende, kleine Prismen, das Chlorid seidenglänzende Nadeln, das Sulfat zu Garben gruppirte Spiesse, das Nitrat feine verfilzte Nadeln, das Oxalat Blättchen, das Chloroplatinat gelbe Nadeln. Alle diese Salze sind schwer löslich.

3-Methoxyphenanthren-10-carbonsäure,



Die Schwerlöslichkeit des Sulfates der (α)-p-Methoxyphenyl-*o*-aminozimmtsäure bewirkte, dass bei der Diazotirung derselben stets ein Theil unverändert blieb. Um dies möglichst zu vermeiden, wendeten wir folgendes Verfahren an:

5.4 g Aminozimmtsäure und 1.6 g Natriumnitrit wurden in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge gelöst und tropfenweise zu 100 ccm gut gekühlter, 25-procentiger Schwefelsäure unter Rühren hinzugefügt. In die filtrirte Lösung des Diazosalzes trägt man in kleinen Portionen Kupferpulver ein und schüttelt so lange kräftig durch, bis alles Diazosalz zerstört ist. Das Ende der Reaction erkennt man leicht an dem schnellen Absitzen des Niederschlages und dem Uebergang der braunen Farbe der Flüssigkeit in Blaugrün.

Zur Isolirung der Methoxyphenanthrencarbonsäure empfiehlt es sich, die erhaltene Suspension von Säure und Kupferpulver mit Aether wiederholt durchzuschütteln, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium zu trocknen und den Aether zu verdampfen. Die Säure hinterbleibt als braune Krystallkruste und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle in fast farblosen, glänzenden Nadeln erhalten, welche bei 233° (corr.) schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 50 pCt. der Theorie.

0.1943 g Subst. (bei 120° getrocknet): 0.5425 g CO₂, 0.0844 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₃. Ber. C 76.19, H 4.76.

Gef. » 76.15, » 4.82.

Die Säure löst sich in 15 Theilen siedendem Alkohol, ungefähr ebenso in Aceton und Chloroform, etwas leichter in Eisessig. In Toluol und Nitrobenzol ist sie in der Kälte ziemlich schwer löslich, in Wasser und Ligroin so gut wie unlöslich.

3-Methoxyphenanthren, C₁₄H₉.OCH₃.

Die Carboxylgruppe der Methoxyphenanthrencarbonsäure haftet ausserordentlich fest. Bei verschiedenen Versuchen, die Kohlensäure abzuspalten, wie z. B. durch Erhitzen mit Wasser oder einem Gemenge von Wasser und Aceton oder Pyridin auf 250°, blieb die Hauptmenge unverändert, während ein Theil vollständig zerstört war und die Isolirung daneben gebildeten Phenanthrens unmöglich machte. Auch im Vacuum destillirt die Säure grösstentheils unzersetzt über. Erhitzen mit Kalk oder Natronkalk bewirkt weitergehende Zersetzung. Erhält man die Säure bei Luftdruck kurze Zeit in geschmolzenem Zustande und destillirt dann im Vacuum, so geht neben unzersetzter Säure das gesuchte Phenanthren über. Man löst das Destillat in Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit verdünntem Alkali durch, trocknet über Kaliumcarbonat und destillirt den Aether ab. Der Rückstand erstarrt beim Reiben mit dem Glasstab und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 63°. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung dieses Körpers wird durch Pikrinsäure nach einiger Zeit das in rothen Nadeln krystallisirende Pikrat erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 124.5° (corr.) liegt.

Leider konnte in Folge der schwierigen Beschaffung des Materials keine zur Analyse hinreichende Menge des 3-Methoxyphenanthrens dargestellt werden.

3-Methoxyphenanthrenchinon, C₁₄H₇O₂(OCH₃).

Leichter als das 3-Methoxyphenanthren lässt sich das zugehörige Chinon aus der 3-Methoxyphenanthrencarbonsäure darstellen: 2.5 g Säure werden in 60 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst und mit einer Lösung von 5 g Chromsäure in wenig Wasser und 6 ccm Eisessig versetzt. Die Masse erwärmt sich stark, zur Vollendung der Oxydation kocht man noch kurze Zeit. Aus der entstehenden, klaren, grünen Lösung wird das Chinon mit Wasser in gelben Flocken ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in orangefarbenen Nadelchen erhalten, welche bei 208° (corr.) schmelzen.

0.1519 g Subst. (bei 110° getrocknet): 0.0596 g H₂O, 0.4232 g CO₂.

C₁₅H₁₀O₃. Ber. C 75.63, H 4.20.

Gef. » 75.98, » 4.36.

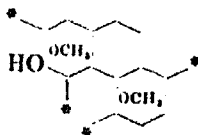
20. R. Pschorr: Synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe: Synthese von Pseudo-Thebaol.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Durch eingehende Untersuchungen haben Freund¹⁾, Knorr²⁾ und Vongerichten³⁾ erwiesen, dass Thebaol und Morphol, die stickstofffreien Spaltungsproducte des Thebaïns und Morphins, als Phenanthrenderivate anzusehen sind. Dagegen konnten die genannten Forscher die Stellung der substituierenden Oxy- und Methoxy-Gruppen nur annähernd feststellen.

So gelang es Freund beim Abbau des Thebaïns durch die Oxydation des Thebaols, $C_{14}H_7(OH)(OCH_3)_2$, zu einem Derivat des Phenanthrenchinons, $C_{14}H_5O_2(OH)(OCH_3)_2$, nachzuweisen, dass die Substitution durch Hydroxyl und Methoxyle nur in den beiden endständigen Benzolkernen des Phenanthrens erfolgt sein konnte. Da ferner das Thebaolchinon bei der Oxydation mit Permanganat *o*-Methoxyphthalsäure lieferte, während unter anderen Versuchsbedingungen der Geruch nach Vanillin auftrat, so konnte Freund diese Resultate in folgender Formel zusammenfassen, welche die vier möglichen Isomeren zum Ausdruck bringt.



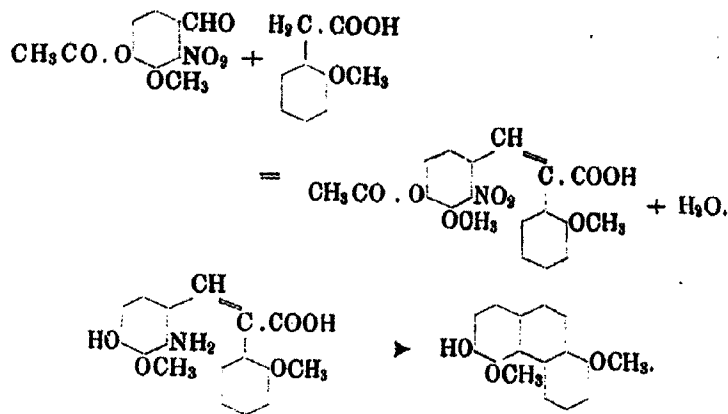
Es schien mir daher von Wichtigkeit, meine Synthese auch auf diese interessanten Derivate auszudehnen, um im günstigsten Fall zum Thebaol selbst zu gelangen, oder um vielleicht aus den Eigenschaften eines Isomeren desselben Aufklärung über die Constitution dieses Spaltungsproductes des Thebaïns zu erhalten.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese diente (*v*)*o*-Nitroacetvanillin und *o*-Methoxyphenylessigsäure, sodass in dem gebildeten Phenanthrenderivat den substituierenden Gruppen $(OCH_3):(OCH_3):(OH)$ nur die Stellung 1:5:6 zukommen kann.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1390.

²⁾ Diese Berichte 27, 1148.

³⁾ Diese Berichte 31, 51.



Die Darstellung erfolgte in analoger Weise, wie dies beim Methoxyphenanthren in der vorhergehenden Abhandlung angegeben ist.

Das erhaltene Product erwies sich als isomer mit Thebaol, und ich werde für dasselbe im Hinblick auf die noch weiteren möglichen Isomeren die Bezeichnung (α)-Pseudothebaol gebrauchen.

Der Schmelzpunkt des (α)-Pseudothebaols liegt bei 163—165°, der seiner Acetylverbindung bei 96—97°, während Thebaol und Acetylthebaol bei 94° bzw. 118—120° schmelzen. Ein weiterer Unterschied der beiden Isomeren liegt in dem Verhalten ihrer alkalischen Lösungen, indem die des Thebaols durch Oxydation an der Luft schon in der Kälte rasch zersetzt wird, während das synthetische Product auch beim Kochen in alkalischer Lösung keine Veränderung erleidet.

Eine Uebereinstimmung zeigen die beiden Phenanthrenoderivate in der Fähigkeit, Bromsubstitutionsproducte zu bilden, sowie in dem Grade ihrer Löslichkeit in Wasser, verdünnter Natronlauge und in organischen Lösungsmitteln.

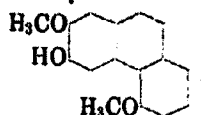
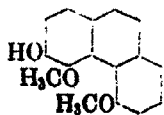
Es gelang mir nicht, die 1.5-Dimethoxy-6-acetoxyphenanthren-10-carbonsäure oder das Acetyl(α)-pseudothebaol zum Chinon zu oxydiren, da hierbei nur rothe harzige Producte erhalten wurden. Da dies im Einklang steht mit dem Verhalten von 1-Methoxyphenanthren¹⁾, während 3-Methoxyphenanthrencarbonsäure¹⁾, Acetylthebaol²⁾ und Acetylmethylmorphol³⁾ sich zu den entsprechenden Chinonen

¹⁾ Diese Berichte, vorhergehende Mittheilung.

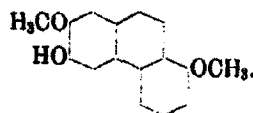
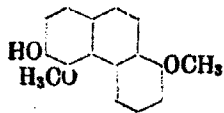
²⁾ Diese Berichte 30, 1390.

³⁾ Diese Berichte 31, 52.

oxydiren lassen, so lässt sich vielleicht daraus schliessen, dass dem Thebaol nur eine dieser beiden Formeln entspricht:



während die beiden anderen, von Freund noch in Betracht gezogenen,



wegfallen.

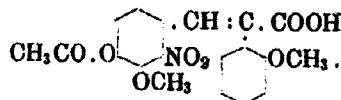
Eine charakteristische Reaction des (α)-Pseudothebaols ist die Bildung eines sehr schwer löslichen, schwefelhaltigen, blauen Farbstoffes von indigoähnlichem Aussehen, wenn man die Substanz mit Essigsäureanhydrid und wenig concentrirter Schwefelsäure erwärmt. Thebaol zeigt diese Erscheinung nicht.

Mit weiteren Versuchen über die Synthesen von Thebaol und Morphol bin ich zur Zeit beschäftigt.

Experimentelles.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials, der *o*-Methoxyphenyl-essigsäure und des (*v*-)*o*-Nitroacetvanillins wurde bereits an anderer Stelle beschrieben.¹⁾

(α -)*o*-Methoxyphenyl-(*v*-)*o*-nitroacetvanillylacrylsäure,



19 g bei 120° getrocknetes *o*-methoxyphenylessigsäures Natrium und 24 g (*v*-)*o*-Nitroacetvanillin werden mit 95 ccm Essigsäureanhydrid in geschlossener Flasche 20–22 Stunden auf 100° erhitzt. Schon beim Mischen der Substanzen entsteht eine gallertartige Masse, die sich beim Erwärmen bis auf einen geringen Rückstand verflüssigt. Nach dem Erhitzen erhält man das Reactionsproduct als eine roth gefärbte Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einem Krystallbrei erstarrt, welcher auf Wasserzusatz sich in ein röthliches Oel verwandelt. Nachdem das Essigsäureanhydrid durch Erwärmen mit der gleichen Menge Wasser zerstört ist, scheidet sich beim Abkühlen die

¹⁾ Diese Berichte, vorhergehende Mittheilung und 32, 3405.

substituirte Zimmtsäure in fast farblosen Krystallen aus. Die Ausbeute beträgt ca. 60 pCt. der Theorie.

Das Product ist nach gründlichem Waschen mit verdünnter Essigsäure zur Verarbeitung auf die Amidosäure genügend rein. Aus heissem Toluol (Löslichkeit ungefähr 1 : 250) umkrystallisirt, wird es in schwach gelb gefärbten Prismen erhalten, welche bei 210° (corr.) zu sintern beginnen und bei 217—218° (corr.) schmelzen.

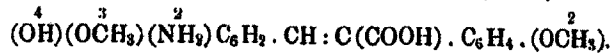
0.1805 g Sbst.: 0.8888 g CO₂, 0.0748 g H₂O. — 0.2093 g Sbst.: 6.8 ccm N (19°, 758 mm).

C₁₅H₁₇NO₆. Ber. C 58.92, H 4.39, N 3.61.

Gef. » 58.74, » 4.60, » 3.71.

Die Säure ist leicht löslich in Aceton, Eisessig, Alkohol, Essigester, schwer löslich in Chloroform, Benzol, Aether, fast unlöslich in Petroläther, Ligroin oder Wasser.

(*α*-)o-Methoxyphenyl-(*ν*-)o-Aminovanillylacrylsäure,



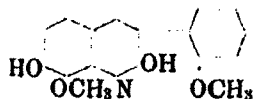
Die Lösung von 3^g Nitrosäure in 200 ccm verdünntem Ammoniak wird allmählich in eine auf 92—93° erhitzte, aus 200 g Eisensulfat, 600 ccm Wasser und 400 ccm concentrirtem Ammoniak bereitete Reduktionsmischung eingetragen, das Gemenge noch kurze Zeit gekocht und dann ca. 1/4 Stunde auf dem Wasserbade digerirt. Die vom Eisenschlamm heiss abgesaugte Lösung kühlt man stark ab und versetzt sie mit verdünnter Salzsäure, bis die sich ausscheidende Amidosäure wieder gelöst ist. Nachdem vom Harz abfiltrirt ist, giebt man unter Kühlen Ammoniak zu, bis die Flüssigkeit nur mehr schwach sauer reagirt, äthert aus und trocknet die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat.

Nach dem Verdampfen des Aethers im Vacuum bei 15—20° hinterbleibt die Amidosäure als gelbe, spröde, blasige Masse, die sich nicht in eine krystallinische Form überführen lässt. Die Ausbeute beträgt 70—75 pCt. der Theorie.

Die Analyse ergab in Folge der ungenügenden Reinheit der Substanz nur annähernd stimmende Werthe.

Unterlässt man, beim Ausfüllen der Amidosäure zu kühlen, so ballt sie sich rasch harzartig zusammen. Die Substanz beginnt bei 60° zu sintern und schmilzt gegen 90°. Beim Versuch, die Amidosäure umzukrystallisiren, wurden beim Abkühlen der Lösungen nur schmierige Producte erhalten. Kocht man jedoch die Toluollösung einige Stunden, so scheiden sich beim Abkühlen fast farblose Prismen ab, die bei 255—256° (corr.) schmelzen und nicht mehr die Zusammensetzung der Amidosäure besitzen. Das Product unterscheidet sich

von ihr durch einen Mindergehalt von einem Molekül Wasser und stellt somit ein Phenylcarbostryrilderivat folgender Constitution dar:



Die Substanz ist leicht löslich in heissem Alkohol oder Eisessig, schwer löslich in Aether, Toluol und fast unlöslich in Wasser; sie löst sich leicht in verdünnter Natronlauge, schwerer in heissem verdünntem Ammoniak und nahezu gar nicht in verdünnter oder concentrirter Salzsäure. Aus den alkalischen Lösungen wird das Carbostryril durch Kohlensäure gefällt.

0.1847 g Sbst.: 0.4647 g CO₂, 0.0857 g H₂O. — 0.1700 g Sbst.: 7.0 ccm N (9°, 763 mm).

C₁₇H₁₅NO₄. Ber. C 68.68, H 5.05, N 4.72.

Gef. » 68.62, » 5.15, » 4.97.

(α)-Pseudothebaolcarbonsäure,
C₁₄H₆(OCH₃)₂(OH)(COOH) (1 : 5 : 6 : 10).

Die Darstellung dieser substituirten Phenanthren-carbonsäure erfolgt unter gleichen Bedingungen, wie sie in der vorhergehenden Abhandlung bei der 1-Methoxyphenanthren-10-carbonsäure angegeben sind.

Man nimmt die aus der alkalischen Lösung amorph ausgefällte Säure mit viel Aether auf und erhält sie nach Verdampfen des Aethers als braunen Krystallkuchen.

Wiederholt aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, wird die (α)-Pseudothebaolcarbonsäure in fast farblosen, meist sechseitigen Täfelchen gewonnen, welche bei 231° (corr.) schmelzen. Die Ausbeute beträgt 20—25 pCt. der Theorie.

0.2127 g Sbst.: 0.5306 g CO₂, 0.0902 g H₂O.

C₁₇H₁₁O₅. Ber. C 68.45, H 4.69.

Gef. » 68.03, » 4.71.

Die Säure ist leicht löslich in Aceton, heissem Alkohol oder Eisessig, sehr schwer löslich in Wasser, Aether, Toluol, Chloroform und unlöslich in Ligroin.

Acetyl-(α)-pseudothebaolcarbonsäure,
C₁₄H₆(OCH₃)₂(O.COCH₃)(COOH) (1 : 5 : 6 : 10).

Die Acetylierung der Oxyssäure vollzieht sich glatt, wenn man die Säure in der berechneten Menge (2 Mol.) normaler Kalilauge löst, mit Aether überschichtet und nach Zugabe von wenig mehr, als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid (1 Mol.) mehrmals kräftig durchschüttelt. Durch Zusatz von Kaliumcarbonat wird die theilweise

im Aether gelöste Säure diesem entzogen und aus der alkalischen wässrigen Lösung durch verdünnte Salzsäure ausgefällt. Aus verdünnter Essigsäure oder Alkohol krystallisirt die Substanz in flachen Stäbchen vom Schmp. $220-227^{\circ}$ (corr.), sie ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, schwer löslich in Toluol, Chloroform, Aether, fast unlöslich in Wasser und unlöslich in Petroläther oder Ligroin.

0.1817 g Sbst.: 0.4451 g CO_2 , 0.0782 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Ber. C 67.06, H 4.70.

Gef. » 66.80, » 4.78.

Versucht man, die Oxysäure durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wenig concentrirter Schwefelsäure zu acetyliren, so erhält man einen farblosen Körper, der aus Eisessig in unregelmässigen Blättchen krystallisirt, die bei $236-238^{\circ}$ (corr.) schmelzen und die Zusammensetzung eines Anhydrids der acetylirten Säure zeigen.

0.1618 g Sbst.: 0.4096 g CO_2 , 0.0675 g H_2O .

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_{11}$. Ber. C 68.88, H 4.53.

Gef. » 69.04, » 4.63.

Das Product ist leicht löslich in heissem Eisessig, weniger löslich in heissem Chloroform oder Aceton, fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin und unlöslich in verdünnten Alkalien.

(α)-Pseudothebaol, $\text{C}_{14}\text{H}_7(\text{OCH}_3)_7(\text{OH})(1:5:6)$.

Die Abspaltung der Kohlensäure aus der (α)-Pseudothebaolcarbon-säure erfolgt am zweckmässigsten durch fünfstündiges Erhitzen der Säure mit der 15-fachen Menge Eisessig auf $215-225^{\circ}$. Es tritt dabei nur eine geringe Verkohlung ein und die Flüssigkeit färbt sich dunkel. Aus derselben wird das Reactionsproduct durch Wasser als eine bräunliche Krystallmasse gefällt. Man löst sie zur Trennung von unveränderter Säure in verdünnter überschüssiger Natronlauge, fällt mit Kohlensäure und krystallisirt das (α)-Pseudothebaol wiederholt aus verdünntem Alkohol oder Eisessig unter Anwendung von Thierkohle oder aus Ligroin um. Man erhält dann die Substanz in schwach rothbraun gefärbten, unregelmässigen Blättchen, die bei $164-165^{\circ}$ (corr.) schmelzen. Sie sind leicht löslich in heissem Alkohol (in weniger als 10 Theilen), Eisessig, Toluol, Aceton, Chloroform, Aether, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Das reine α -Pseudothebaol löst sich schwer in verdünnter Natronlauge, es scheidet sich aus der alkalischen Lösung auf Wasserzusatz wieder aus, durch concentrirte Natronlauge wird das Natriumsalz in glänzenden Blättchen gefällt. Die Ausbeute beträgt 40-50 pCt. der Theorie; man erhält somit, auf die Ausgangsmaterialien berechnet, aus 130 g Vanillin und 250 g Saligenin ca. 5-8 g (α)-Pseudothebaol.

0.1772 g Sbst.: 0.4910 g CO₂, 0.0888 g H₂O.
 C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 75.59, H 5.51.
 Gef. » 75.57, » 5.57.

Acetyl-(α)-pseudothebaol, C₁₄H₇(OCH₃)₂(O.COCH₃) (1:5:6).

Die Acetylierung gelingt am besten, wenn man die Lösung von (α)-Pseudothebaol in der 4–5-fachen Menge Essigsäureanhydrid einige Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Zersetzen des überschüssigen Anhydrids durch Erwärmen mit wenig Wasser krystallisiert die Acetylverbindung beim Erkalten in farblosen, strahligen Prismen aus, die, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 96–97° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Toluol, Eisessig, Aceton, Chloroform, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Durch alkoholisches Kali, besonders beim Erwärmen, wird die Acetylverbindung rasch verseift.

0.1310 g Sbst.: 0.3490 g CO₂, 0.0670 g H₂O.
 C₁₈H₁₆O₄. Ber. C 72.97, H 5.40.
 Gef. » 72.65, » 5.68.

Erwärmt man 1 Theil (α)-Pseudothebaol oder dessen Acetylverbindung mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid, und giebt 1–2 Theile concentrirte Schwefelsäure zu, so scheidet sich fast momentan ein dunkelbrauner Körper aus, bei längerem Erhitzen erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei. Nach dem Absaugen und Waschen mit Eisessig und Aether erscheint die Substanz als blauschwarzes Pulver, welches beim Reiben einen Metallglanz annimmt. Es löst sich, wenn auch äusserst schwer, in Nitrobenzol mit blauer Farbe, und wird daraus durch Ligroin in blauen Flocken gefällt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe und fällt auf Wasserzusatz wieder unverändert aus. In Alkalien ist es nicht löslich, beim Kochen mit Anilin wird es verändert und geht mit rothbrauner Farbe in Lösung. Die geringe Menge des Materials gestattete nicht, eingehendere Versuche über die Natur dieses schwefelhaltigen Productes anzustellen.

0.2013 g Sbst.: 0.4525 g CO₂, 0.0748 g H₂O.
 Gef. C 61.30, H 4.12.

Trimethoxyphenanthren, C₁₄H₇(OCH₃)₃ (1:5:6).

Die Lösung von 1 Th. (α)-Pseudothebaol in der berechneten Menge normaler Kalilauge wird mit 15 Th. Methylalkohol und geringem Ueberschuss von Jodmethyl 1 Stunde auf 100° erhitzt. Das eine gelbliche Krystallmasse bildende Reactionsproduct nimmt man nach dem Verdampfen des Alkohols mit Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge wiederholt durch. Die Methylverbindung hinterbleibt nach Verdampfen des Aethers krystallinisch und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol (Löslichkeit un-

gefähr 1:20) in farblosen, bei 135° (corr.) schmelzenden Blättchen erhalten. Das Trimethoxyphenanthren löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin oder Petroläther und ist unlöslich in Wasser.

0.1812 g Sbst.: 0.5049 g CO₂, 0.0971 g H₂O.

C₁₇H₁₀O₃. Ber. C 76.12, H 5.97.

Gef. » 75.99, » 5.95.

Erhält man eine concentrirte alkoholische Lösung des Trimethoxyphenanthrens mit einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure einige Zeit im gelinden Sieden, so scheidet sich beim Abkühlen das Pikrat in glänzenden, dunkelrothen Nadeln ab, die bei 126° (corr.) schmelzen.

0.1762 g Sbst.: 12.6 ccm N (11°, 769 mm).

C₁₇H₁₀O₃. C₃H₃N₃O₇. Ber. N 8.45. Gef. N 8.63.

Durch längeres Erwärmen mit verdünntem Alkohol wird die Doppelverbindung wieder in ihre Componenten gespalten.

Dibromtrimethoxyphenanthren, C₁₄H₈(OCH₃)₃Br₂ (1:5:6:?).

Giebt man zur Chloroformlösung von Trimethoxyphenanthren die berechnete Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, zu, so entfärbt sich die Flüssigkeit allmählich unter Bromwasserstoffentwicklung und gelinder Erwärmung. Der nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende Syrup wird mit heissem Eisessig aufgenommen, aus welchem sich beim Erkalten Krystalle abscheiden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man das Bromid in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 139–141° (corr.), welche sich leicht in Aether, Toluol, Aceton, Chloroform, in heissem Eisessig, Alkohol und Ligroin lösen und unlöslich in Wasser sind.

0.2258 g Sbst.: 0.2006 g AgBr.

C₁₇H₁₄Br₂O₃. Ber. Br 36.97. Gef. Br 37.34.

21. Herm. Thiele: Ueber das Leuchten der Auer-Glühkörper. (Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Bei der grossen Ausdehnung, welche die Gasglühlichtindustrie in Folge ihrer wirtschaftlichen Erfolge genommen hat, kann es gewiss nicht befremden, dass man von verschiedenen Seiten bemüht gewesen ist, die auffallende Erscheinung des grossen Leuchtvermögens der Glühkörper zu erklären.

Bunte ¹⁾ kommt auf Grund von Versuchen von Eitzner zu dem Resultate, dass das Lichtemissionsvermögen der gewöhnlich ver-

¹⁾ Diese Berichte 31, 10.

wendeten Glühkörper nicht wesentlich höher sei, als das anderer Körper, z. B. Kohle, Magnesia etc. Eitner hat nach obigem Citat seine Versuche in der Form angestellt, dass er die Helligkeit der verschiedenen Materialien verglich, als sie im elektrischen Kurzschluss-ofen einer Temperatur bis weit über 2000° ausgesetzt wurden.

Unter diesen Umständen zeigten Kohle, Magnesia, Thor, Cer und Auer-Mischung nur sehr geringe Unterschiede im Strahlungsvermögen.

Ähnliche Versuche hat schon Chas. E. St. John⁷⁾ angestellt. Leider zog dieser Forscher nicht die Hauptcomponenten der heutigen Glühstrümpfe, Thor und Cer, in den Kreis seiner Untersuchungen, sondern verglich nur das Lichtemissionsvermögen der Erden des Zirkons, Lanthans, Magnesiums, Erbiums (Eisen und Zink) mit dem des metallischen Platins. Immerhin erscheinen die Versuche insbesondere auch deshalb interessant, weil bei denselben eine sichtbare Differenz in der Helligkeit der leuchtenden Flächen nicht wahrgenommen werden konnte, sobald durch die Versuchsanordnung die Möglichkeit gegeben wurde, dass mit dem von den Untersuchungskörpern emittirten Lichte das von den glühenden Wandungen ausgehende, an der Leuchtfläche reflectirte Licht in das Auge gelangte.

Unter Bezugnahme auf einen Kirchhoff'schen Satz erklärt John diese Erscheinung damit, dass das Platinblech um so viel mehr Licht reflectirt, als es weniger aussendet im Vergleich zu der leuchtenden Fläche der betreffenden Erde.

Erst als die Möglichkeit einer Reflexion durch Einschieben eines nicht glühenden Rohres herabgesetzt wurde, konnte eine wesentliche Helligkeitsdifferenz beobachtet werden.

Unter diesen Umständen wurde für $\lambda = 0.515$ das Emissionsvermögen der angewandten Erden 2.3—4-mal so gross als das des Platins gefunden. Die angewandte Temperatur von wenig über 1000° bleibt jedoch so wesentlich hinter der Temperatur der Bunsen-Flamme (über 1700°) zurück, dass man nur zögernd Schlüsse auf das Verhalten der Körper unter diesen Umständen ziehen wird.

Der einwandfreien Wiederholung der John'schen Versuche stehen jedoch ausserordentliche technische Schwierigkeiten im Wege. Abgesehen davon, dass derartige Temperaturen in Oefen nur dann erreicht werden können, wenn eben der Versuchskörper thunlichst allseitig von weissglühenden Wänden umgeben ist, bietet die Auswahl des Ofenmaterials insbesondere deshalb Schwierigkeiten, weil einerseits ein dichter Abschluss gegen die Verbrennungsgase gefordert wird und andererseits die Verwendung von Graphit vermieden werden möchte. Die beiden letzten Bedingungen müssen deswegen gestellt

⁷⁾ Wied. Ann. 1895, 56, 431 u. ff.

werden, weil Bunte (l. c.) für das Leuchten der Auerkörper die Erklärung giebt, dass durch die katalytische Wirkung des Cers eine besonders lebhaft locale Verbrennung und damit höhere Temperatur des Strumpfes erreicht werde.

Aus dem angeführten Grunde ist für den erstrebten Zweck auch die Verwendung des Lichtbogens zwischen Kohleelektroden ausgeschlossen.

Der Wehnelt-Unterbrecher¹⁾ giebt uns jedoch die Möglichkeit, in einfachster Weise hochgespannte Elektrizität in solchen Mengen zu erzeugen, dass die hierbei auftretenden Erscheinungen denen des Davy-Bogens nicht unähnlich sind. Dieser Lichtbogen lässt sich längere Zeit zwischen Platindrähten halten, wenn auch die Kathode leicht der Abschmelzung unterliegt.

Es erschien mir darum nicht uninteressant, das Verhalten der Auer-Körper in diesem flammenähnlichen Funkenstrom zu untersuchen. Der Glühkörper leuchtete im Wehnelt-Bogen mit demselben charakteristischen Lichte, das er in einer Bunsen-Flamme ausstrahlt.

Zum Vergleiche wurde ein Magnesiastrumpf durch Imprägnirung eines unpräparirten Strumpfes derselben Firma mit Magnesiumnitrat hergestellt. Die in der Bunsen-Flamme entwickelte Leuchtkraft war natürlich wesentlich geringer, als die des Cer-Thor-Strumpfes. In der Flamme des Wehnelt-Bogens war jedoch ein Unterschied zwischen den

Es wurden deshalb Glühstrümpfe von annähernd folgender Zusammensetzung hergestellt.

No.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
pCt. Thoroxyd	100	99	98	97	95	90	75	50	0
» Ceroxyd	0	1	2	3	5	10	25	50	100

Diese Mischungen zeigten in der Bunsen-Flamme das bekannte Maximum der Leuchtkraft bei einem Gehalte von etwa 1—2 pCt. Cer. Im Wehnelt-Bogen konnte bei den ersten Gliedern der oben angeführten Reihe ein auffallender Unterschied im Leuchtvermögen nicht beobachtet werden. Mit steigendem Cergehalte jedoch nahm die Lichtentwicklung schnell ab. Bei diesen Versuchen gewann man aber die Ueberzeugung, dass das Leitungsvermögen dieser Oxyde die Ergebnisse wesentlich beeinflusse. Der Leitungswiderstand des glühenden Ceroxydes scheint wesentlich geringer, als der des Thoroxydes zu sein. Der Lichtbogen wurde von dem Strumpfe aus reinem Ceroxyd geradezu angezogen und beschrieb lieber einen etwas längeren Weg, wenn ihm auf demselben nur Gelegenheit geboten wurde, streckenweise am Gewebe hinzugleiten. Unter solchen Umständen konnte diesen Versuchen eine ausschlaggebende Bedeutung nicht beigemessen werden, da es recht wohl möglich war, dass ein etwa vorhandenes Maximum der Lichtemission verdeckt wurde. Es musste vielmehr eine Versuchsanordnung angestrebt werden, die etwaige Nebenwirkungen thunlichst ausschloss.

Bei genügender Spannung des Primärstromes bildet sich über dem eigentlichen Lichtbogen eine schon von Wehnelt (l. c.) beschriebene flammenähnliche Erscheinung aus, die anscheinend der hocherhitzten Luft ihren Ursprung verdankt. Es wurde deshalb versucht, die verschiedenen Cer-Thor-Mischungen nur der Einwirkung dieser Flamme auszusetzen, da zu erwarten war, dass unter diesen Verhältnissen die durch die veränderliche Stromwärme verursachten Nebenwirkungen zum Theil ganz wesentlich zurückgedrängt würden. Der Versuch gelang auch bei den nicht allzu cerreichen Mischungen ohne Schwierigkeiten. Bei den Mischungen mit sehr hohem Cergehalt wurde es jedoch aus den angeführten Gründen schwer, den Strumpf genügend weit in die Flamme einzusenken, da dann der Bogen allzu leicht nach dem glühenden Gewebe übersprang.

Unter diesen Versuchsbedingungen zeigten die Cer-Thor-Mischungen in der That ein Maximum der Leuchtkraft bei etwa demselben Cergehalte, der auch für die Gebrauchsglühkörper als der günstigste erachtet wird.

Aus Vorstehendem scheint mir im Gegensatz zu Bunte's Erklärung hervorzugehen, dass das hohe Leuchtvermögen eine spezifische Eigenschaft der betr. Cer-Thor-Mischungen ist.—

Es ist wohl kaum nöthig, darauf hinzuweisen, dass die Wehnelt-Flamme auch für andere Untersuchungen wesentliche Vortheile bieten kann, da sie bei sehr hoher Temperatur den Ausschluss anderer Gase, als der gewünschten, gestattet.

Dresden, den 28. December 1899. Labor. d. Verf.

22. Carl Bülow: Beitrag zur Kenntniss fett-aromatischer Azo- und Disazo-Combinationen des Paraphenylendiamins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 28. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

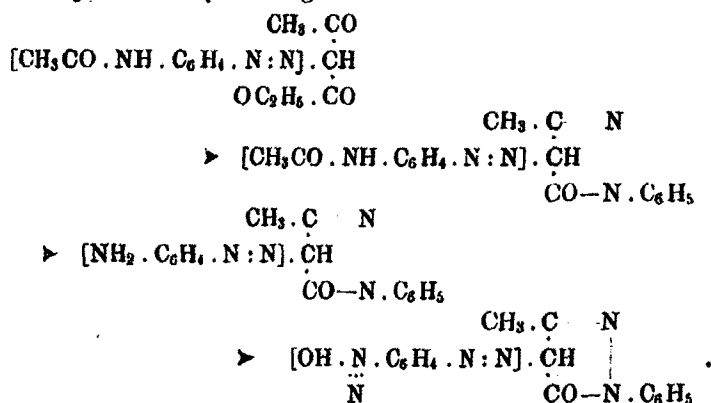
Während fett-aromatische Monoazoverbindungen schon seit längerer Zeit bekannt geworden sind, hat erst vor kurzem Wedekind durch Combination von Tetrazoniumdiphenyl mit zwei Molekülen Acetessigester den ersten Repräsentanten fett-aromatischer ($\alpha\alpha$)-Disazofarbstoffe hergestellt¹⁾. Ihm folgte als zweiter das von Bülow und v. Reden²⁾ in essigsaurer Lösung gewonnenes Product aus der Tetrazoverbindung der *o*-Diamidodiphensäure und acetessigsaurem Aethyl.

Weit interessanter gestaltet sich die Bildung und Zersetzung einfacher und gemischter, fett-aromatischer etc. (*b*)-Disazocombinationen des Paraphenylendiamins. Man geht dabei aus von dem leicht zugänglichen und technisch äusserst wichtigen Acet-*p*-phenylendiamin. Aus seiner Diazoniumverbindung und Acetessigester oder ähnlichen aliphatischen Componenten gelangt man zu Verbindungen, die mit Phenylhydrazin, Semicarbazid oder Hydroxylamin leicht zu Azopyrazolonen und Isazoxolonen condensirt werden können. Behandelt man diese in der Siedehitze mit caustischen Alkalien oder Säuren, so wird die Acetylgruppe abgespalten, und man erhält Substanzen, in denen paraständig zur Azogruppe, eine reactionsfähige Amidogruppe sich befindet, die sich nun durch salpetrige Säure leicht und glatt in eine Diazoniumgruppe verwandeln lässt.

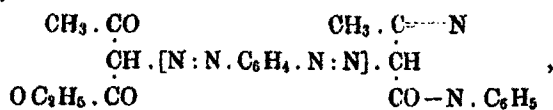
¹⁾ Ann. d. Chem. 295, 233. Wedekind betrachtet die Verbindung als Dihydraxon und bezeichnet sie als »Dibutanonsäureester-2-phenylhydrazon«, während er, dem entgegen, ihr Condensationsproduct mit 2 Molekülen Phenylhydrazin, das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[4-azo-Benzidin-azo-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, als ($\alpha\alpha$)-Disazoverbindung ansieht.

²⁾ Diese Berichte 31, 2579.

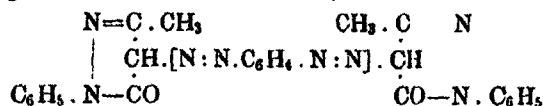
Der Verlauf der Reactionen ist demgemäss in allen diesen Fällen dem folgendem Beispiel analog zu formuliren:



Legt man die letzte Verbindung aufs Neue mit Acetessigester zusammen, so entsteht das unsymmetrische oder »gemischte« Disazomolekül:

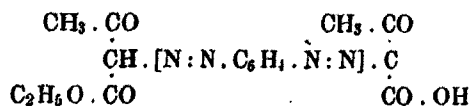


welches nun erst, durch nochmalige Condensation mit Phenylhydrazin, zum »ungemischten« (b) Disazofarbstoff¹⁾



wird.

Zu demselben Körper kann man indessen auch gelangen, wenn man die Combination: [taet. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-acetessigester verseift. Es resultirt die [act. b. *p*-Phenylendiamin-azo]-acetessigsäure, die diazotirt und mit Acetessigester in essigsaurer Lösung gekuppelt, nunmehr das Product:



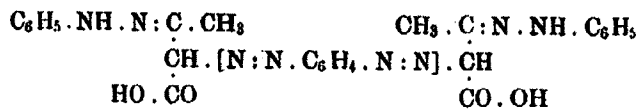
entstehen lässt.

Aus ihm kann man dann weiterhin auf zwei Wegen obigen symmetrischen (b) Disazofarbstoff, das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon[-4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4-]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, gewinnen:

¹⁾ Carl Bülow: Chem. Technologie der Azofarbstoffe. Leipzig 1898, Bd. I. 81, 82, Bd. II. 385.

1. Indem man es in eisessigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin kocht, wobei Wasser und Alkohol austritt, oder aber,

2. Indem man es zunächst verseift, d. h. die symmetrische Acetessigsäure-[azo-*p*-phenylendiamin-azo]-acetessigsäure herstellt und sie in alkoholischer Lösung mit freiem Phenylhydrazin zu dem Zwischenproduct: Acetessigsäurephenylhydrazon-[azo-*p*-phenylendiamin-azo]-acetessigsäurephenylhydrazon:



verbindet.

Aus ihm erhält man dann durch Kochen mit Eisessig, unter Wasserspaltung, den Disazopyrazolonfarbstoff.

Und endlich führt noch ein dritter Weg zum gleichen Ziel: Man combinirt die Diazoniumverbindung des Acet-*p*-phenylendiamins in essigsaurer Lösung mit dem aus Phenylhydrazin und Acetessigester gewonnenen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, spaltet aus dem Kuppelungsproduct durch Kochen mit Mineralsäuren oder Aetzalkalien die Acetgruppe ab, diazotirt, und legt nochmals unter geeigneten Bedingungen mit dem genannten Pyrazolon zusammen.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn es sich um die Darstellung eines Disazofarbstoffes der Paraphenylendiaminreihe handelt, dessen erster Component ein heterocyclischer im Sinne der oben genannten Formel, dessen anderer aber ein Phenol, Amin, Amidophenol, deren Sulfo- oder Carbon-Säure der carbocyclischen Reihe ist. Hier führen drei Wege zum Ziel.

Man legt die Diazoniumverbindung des Acet-*p*-phenylendiamins zusammen

1. mit einem Phenol, Amin, Amidophenol, deren Sulfo- oder Carbon-Säuren, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt und kuppelt mit den geeigneten heterocyclischen Componenten,

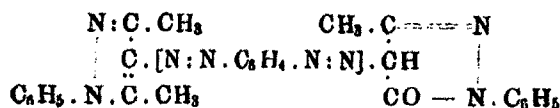
2. mit einem Phenol, Amin, Amidophenol, deren Sulfo- oder Carbon-Säuren, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt, combinirt mit einem 1-3-Diketon oder einem ähnlichen Product der aliphatischen Reihe und condensirt den erhaltenen fettaromatischen Disazofarbstoff mit einem geeigneten Hydrazin oder Hydroxylamin,

3. mit dem geeigneten heterocyclischen Componenten (Pyrazolon, Isoxazolon), spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt und kuppelt mit einem Phenol, Amin, Amidophenol, deren Sulfo- oder Carbon-Säuren.

Etwas verwickelter werden die Darstellungsmethoden, wenn man zum »Componenten« einer aromatisch-heterocyclischen Diazoazoverbindung nicht die gleiche kuppelungsfähige aliphatische Substanz wählt wie bei der ersten Vereinigung, d. h. wenn gemischte (*b*)-Disazofarb-

stoffe angefertigt werden sollen, deren Endglieder nicht die gleichen heterocyclischen Kerne besitzen. Diese sollen indessen in diesem Falle mit demselben Hydrazin oder Hydroxylamin erzeugt worden sein.

Wir können die folgenden vier Wege einschlagen, um, unter den obigen Voraussetzungen, z. B. zum 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[-4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4-]-1-phenyl-3,5-dimethylpyrazol



zu gelangen.

Man combinirt die Diazoniumverbindung des Acet-*p*-phenylendiamins

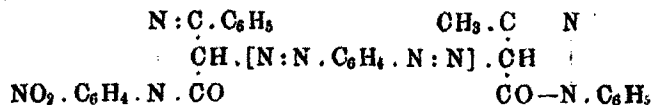
1. mit Acetessigester, condensirt mit Phenylhydrazin, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt, combinirt mit Acetylaceton und condensirt mit Phenylhydrazin,

2. mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und verfährt des weiteren wie unter 1.,

3. mit Acetylaceton, condensirt mit Phenylhydrazin, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt, combinirt mit Acetessigester in essigsaurer Lösung und condensirt abermals mit Phenylhydrazin,

4. mit Acetylaceton, condensirt mit Phenylhydrazin, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt und combinirt mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Am complicirtesten aber wird die Sachlage, wenn zum Kuppeln mit *p*-Phenylendiamin nicht nur verschiedene, combinationsfähige, aliphatische Substanzen, sondern auch verschiedene Hydrazine und dergl. angewandt werden. Man kann z. B. die acht folgenden Methoden zur Anwendung bringen, um 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[-4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4-]-1-*p*-nitrophenylen-3-phenyl-5-pyrazolon:



herzustellen.

Man combinirt diazotirtes Acet-*p*-phenylendiamin

1. mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt und legt zusammen mit 1-*p*-Nitrophenylen-3-phenyl-5-pyrazolon,

2. mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt, kuppelt mit Benzoylessigester und condensirt mit *p*-Nitrophenylhydrazin,

3. mit 1-*p*-Nitrophenylen-3-phenyl-5-pyrazolon, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt und combinirt mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon,

4. mit 1-*p*-Nitrophenylen-3-phenyl-5-pyrazolon, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt, legt zusammen mit Acetessigester und condensirt mit Phenylhydrazin.

5. mit Acetessigester, lässt Phenylhydrazin auf den fettaromatischen Azokörper einwirken, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt und kuppelt mit 1-*p*-Nitrophenylen-3-phenyl-5-pyrazolon,

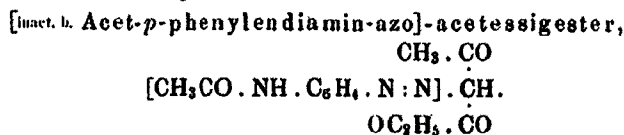
6. mit Acetessigester, lässt Phenylhydrazin auf den fettaromatischen Azokörper einwirken, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt, kuppelt mit Benzoylessigester und condensirt mit 1-*p*-Nitrophenylhydrazin,

7. mit Benzoylessigester, lässt 1-*p*-Nitrophenylhydrazin auf den fettaromatischen Azokörper einwirken, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt und kuppelt mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon,

8. mit Benzoylessigester, lässt 1-*p*-Nitrophenylhydrazin auf den fettaromatischen Azokörper einwirken, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt, legt zusammen mit Acetessigester und condensirt mit Phenylhydrazin.

Aus vorstehenden gedrängten Auseinandersetzungen ersieht man, dass die Zahl der nach diesen Methoden zu gewinnenden Verbindungen Legion ist. Im Nachfolgenden sollen einige der interessanteren und grundlegenden Acetessigestercondensationen und Spaltungen beschrieben werden, wodurch ich mir gleichzeitig die weitere Bearbeitung dieses Gebietes in der angedeuteten Richtung vorbehalten möchte.

Experimenteller Theil.



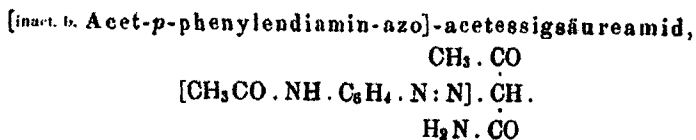
Das als Ausgangsmaterial dienende Acet-*p*-phenylendiamin wurde nach dem Verfahren von Nietzki (diese Berichte 17, 344) aus *p*-Nitroacetanilid durch Reduction mit Eisenfeile und 10 pCt. der theoretisch nöthigen Menge Essigsäure ausgeführt, wobei bemerkt werden mag, dass man dann am schnellsten und sichersten zum Ziele gelangt, wenn man nicht in Porcellan- oder emaillirten Gefässen arbeitet, sondern in gusseisernen Schalen.

15 g feinst verriebenes Acet-*p*-phenylendiamin werden in 200 ccm Wasser gelöst, unter beständigem Rühren abgekühlt, 200 g Eis und 45 g Salzsäure (30 proc.) hinzugefügt und dann durch Zusatz von etwa 7 g Natriumnitrit, gelöst in der vierfachen Menge Wassers, diazotirt. Nach beendeter Diazotirung, die durch Jodkaliumstärkepapier zu kontrolliren ist, lässt man die schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit ein-

laufen in eine alkoholisch-wässrige Lösung von 13.5 g Acetessigester und fügt nun zu diesem Reactionsgemisch soviel concentrirte, wässrige Natriumacetatlösung hinzu, bis die Salzsäure vollkommen gebunden und durch Essigsäure ersetzt ist. Lässt man die alsbald milchig trübe werdende Flüssigkeit in der Kälte ruhig 24 Stunden stehen, so ist die Combination meistens beendet, was man am einfachsten auf folgende Weise erkennt: Man bringt einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf Fliesspapier und betupft den farblosen Rand des Auslaufes mit Sodalösung. Entsteht eine gelbe Färbung, so ist das ein Beweis dafür, dass noch unveränderte Diazoniumverbindung zugegen ist, die mit dem im Ueberschuss vorhandenen Acetessigester unter dem Einfluss des Alkalis schnellstens zum Farbstoff zusammengeht. Man muss im Interesse guter Ausbeuten die essigsaure Flüssigkeit so lange stehen lassen, bis alle Diazoniumlösung verschwunden ist. Der Zusammenschluss wird befördert, wenn man ihn bei etwa 15—20° vor sich gehen lässt, gemeinhin indessen auf Kosten der Reinheit des Combinationsproductes. Letzteres scheidet sich in kugeligen, strohgelben Krystallnadeln aus. Es wird am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt¹⁾; man erhält es dann beim langsamen Abkühlen des Lösungsmittels in derberen Krystallen, die bei 148° schmelzen, in Wasser schwierig, in Aether und Schwefelkohlenstoff kaum, dagegen leicht löslich sind in Alkohol, Chloroform, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Eisessig. Aus der eisessigsauren Lösung kann es durch vorsichtigen Zusatz von Wasser schön krystallinisch abgeschieden werden. Concentrirte Schwefelsäure nimmt [inact. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-acetessigester mit rein gelber Farbe auf, die durch Zusatz von Oxydationsmitteln nicht geändert wird.

0.1206 g Sbst.: 0.2535 g CO₂, 0.0657 g H₂O. — 0.1157 g Sbst.: 0.2435 g CO₂, 0.0639 g H₂O. — 0.1890 g Sbst.: 24.5 ccm N (19°, 743 mm). — 0.2407 g Sbst.: 31.6 ccm N (17°, 728 mm).

C₁₄H₁₇N₃O₄. Ber. C 57.34, H 5.81, N 14.43.
Gef. » 57.30, 57.39, » 6.05, 6.14, » 14.56, 14.58.



2 g [inact. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-acetessigester werden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 50 ccm wässrigem Ammoniak über-

¹⁾ Die Mutterlaugen verarbeitet man zweckmässig auf [inact. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, indem man Eisessig und Phenylhydrazin hinzufügt und erwärmt.

gossen. Man erwärmt schwach, lässt stehen und versetzt nach 12 Stunden mit soviel Wasser bis die Krystallisation eingeleitet ist. Es scheidet sich ein canariengelber Körper ab, der, mehrmals ans verdünntem Alkohol umgelöst, in glänzenden, breiten Nadeln auskrystallisiert, die unter Zersetzung bei 228 – 229° schmelzen. Sie sind so gut wie unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Benzol und Aether, löslicher in Essigester und leicht löslich in Aceton. Von warmen, selbst stark verdünnten Aetzkalkalien wird das Säureamid leicht mit rein gelber Farbe aufgenommen, und aus diesen Lösungen durch Einleiten von Kohlensäure wieder abgeschieden; auch verdünntes, kohlensaures Natrium löst es in der Siedehitze, beim Erkalten fällt es indessen in diesem Falle wieder aus. Concentrirte Schwefelsäure löst es gleichfalls mit gelber Farbe auf, Bichromatzusatz erzeugt keine charakteristische Reaction, es macht sie nur unwesentlich grünlicher. Die Substanz zersetzt sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, ohne zu destilliren.

0.0523 g Sbst.: 0.1055 g CO₂, 0.0262 g H₂O. — 0.0798 g Sbst.: 0.1597 g CO₂, 0.0398 g H₂O.

C₁₃H₁₄N₄O₂. Ber. C 54.96, H 5.34.
Gef. » 55.01, 54.58, » 5.56, 5.53.

[inact. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-acetessigsäuremethyl-
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$
 amid, $[\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N}] \cdot \text{CH}_2$
 $\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$

wird auf analoge Weise wie die vorhergehende Verbindung gewonnen: Man versetzt eine concentrirt-alkoholische Lösung von [inact. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-acetessigester mit überschüssigem, 33-procentigem Methylamin und lässt 24 Stunden verschlossen bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die abgeschiedenen, haarfeinen, langen, schwefelgelben Krystallnadeln sind sofort analysenrein.

Das Methylamid löst sich beim Erwärmen mit ganz verdünnten Aetzkalkalilangen auf und fällt durch Zusatz von Säure unverändert wieder aus. Kocht man es dagegen längere Zeit mit 10-procentigem Aetznatron, so wird die Acetyl-Gruppe abgespalten, und man erhält eine basische Verbindung. Versetzt man deren saure Lösung mit salpetriger Säure, so entsteht eine Diazoniumflüssigkeit, die mit R-Salz combinirt ein substantives Violet liefert.

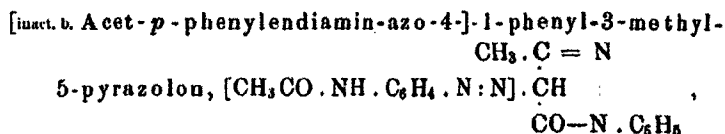
Die Methylamidcombination wird von Schwefelsäure mit rein grünlich-gelber Farbe aufgenommen, die durch Zusatz von Eisenchlorid nicht verändert, durch Kaliumbichromat nur weniger intensiv gefärbt wird.

Sie ist sehr schwer löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, besser löslich in Aceton und am besten in Alkohol und Eisessig, aus denen sie am zweckmässigsten, wenn nöthig, umkrystallisirt wird.

Während das obige [inact. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-acetessigsäureamid, ganz ähnlich dem entsprechenden [b. Anilin-azo]-acetessigsäureamid¹⁾, schon durch Kochen der alkoholisch-essigsäuren Lösung mit Phenylhydrazin in sein Pyrazolon übergeführt werden kann, geht eine solche Umsetzung bei dem vorliegenden Methylamid, entsprechend der stärkeren Basicität des Methylamins gegenüber dem Ammoniak, weit schwieriger vor sich. Erst wenn man es mit freiem Phenylhydrazin oder aber mit seiner eisessigsäuren Lösung stundenlang am Rückflusskühler kocht, wird Wasser und Methylamin abgespalten, und es entsteht das bei 222–232° schmelzende [inact. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

0.0375 g Sbst.: 6.8 ccm N (18°, 737 mm).

C₁₃H₁₆N₄O₃. Ber. N 20.29. Gef. N 20.29.



stellt man dar, indem man in eine siedende alkoholische Lösung von [inact. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-acetessigeste die berechnete Menge Phenylhydrazin in essigsäurer Lösung einlaufen lässt. Die Flüssigkeit färbt sich schnell braunroth, und bald beginnt sich das Condensationsproduct in feinen, gelb-rothen Nadeln anzuscheiden, die, aus Alkohol umkrystallisirt, beim Erkalten zu einem dichten Filz erstarren. Schmp. 222–223°. Da es sich, fein vertheilt, in der Kälte in verdünnter Natronlauge orangefarben auflöst und aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt werden kann, so muss man auch hier den sauren Charakter der Verbindung auf das auxochrome Methinmolekül des Pyrazolonringes zurückführen. An eine Aufspaltung des fünfgliedrigen Ringes ist nicht zu denken²⁾; denn auch von verdünnten kohlensauren Alkalien wird es, allerdings erst in der Siedehitze, mit rein gelber Farbe aufgenommen und aus diesen Lösungen durch Kohlensäure ebenfalls niedergeschlagen. Concentrirte Schwefelsäure löst es gelb, Bichromatzusatz färbt es vorübergehend grün. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt zersetzt sich das Azopyrazolon. — [inact. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon löst sich kaum in Ligroin, schwer in Schwefelkohlenstoff, besser in Aether, sehr leicht in Eisessig, Aceton, Benzol

¹⁾ Diese Berichte 32, 205.

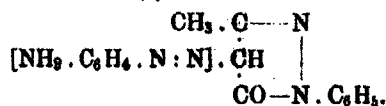
²⁾ Diese Berichte 32, 203.

und Essigester, und kann aus diesen Lösungen event. durch Ligroin krystallinisch ausgefällt werden.

0.1340 g Sbst.: 0.3162 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1085 g Sbst.: 19.2 ccm N (16°, 744 mm). — 0.1225 g Sbst.: 22.8 ccm N (14°, 733 mm). — 0.0761 g Sbst.: 14 ccm N (16.2°, 738 mm).

C₁₈H₁₇N₅O₂. Ber. C 64.42, H 5.11, N 20.89.
Gef. » 64.37, » 5.09, » 20.92, 21.10, 20.81.

[act. b. *p*-Phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon,



15 g [inact. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon werden mit 250 ccm Wasser und 90 ccm 10-procentiger Natronlauge übergossen und 6 Stunden lang am Rückflusskühler, zwecks Abspaltung der Acetylgruppe, gekocht. Zunächst löst sich das Acetylazopyrazolon mit rein gelber Farbe auf, die mit fortschreitender Reaction nur etwas heller und reiner erscheint, während eine durch Kohlensäure ausgefällte Probe bedeutend röther ausfällt, als vor der Verseifung. Von dem Ende der Reaction kann man sich indessen nur dadurch überzeugen, dass man die abgeschiedene Substanz mit verdünnter Salzsäure behandelt. Nur dann tritt vollständige Lösung zu einer orangen, klaren Flüssigkeit ein, wenn die Verseifung beendet ist, da der acetylierte Körper in verdünnten Mineralsäuren unlöslich ist.

Nach beendeter Verseifung versetzt man mit dem 6-fachen Volumen Wasser, filtrirt und scheidet das [act. b. *p*-Phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon durch Einleiten von genügend Kohlensäure ab. Der krystallinische, sehr gut filtrirbare Niederschlag wird mit Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschen und aus viel Alkohol, in welchem die Verbindung nicht gerade leicht löslich ist, umkrystallisirt. Man erhält braunrothe, sehr lebhaft glänzende, derbe Nadeln vom Schmp. 206—207°. — Sie lösen sich mit orangegelber Farbe schwer in Aether, leicht in Chloroform und siedendem Eisessig und sehr leicht in Aceton und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Von concentrirter Schwefelsäure wird die basische Verbindung mit rein gelber Farbe aufgenommen, durch einen Tropfen Bichromat tritt schnell wieder verschwindende Blaugrünfärbung auf, die Lösung bleibt aber dauernd schmutziggrün. Die Farbenreaction ist nicht als Bülow'sche Reaction aufzufassen, sondern zurückzuführen auf Oxydationserscheinungen der freien Amidogruppe. In concentrirter Salzsäure ist die neue basische Verbindung geradezu zerfliesslich; beim Ver-

dünnen mit Wasser tritt zunächst milchige Trübung auf, etwas mehr Wasser erzeugt klare Lösung.

Anstatt die Verseifung mit Alkalien vorzunehmen, kann man auch zum gleichen Ziel gelangen, wenn man die acetylierte Combination eine Stunde lang mit 10-procentiger alkoholisch-wässriger Salzsäure am Rückflusskühler kocht. Die zunächst braunrothe Lösung wird langsam heller und dann beginnen sich lange Nadeln des salzsäuren [act. b. *p*-Phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolons abzuscheiden, das, abfiltrirt und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, selbst in einer Salzsäureatmosphäre theilweise dissociirt. Die Salzbindung ist eine so lockere, dass geringe Mengen Wasser die Trennung hervorrufen. Demgemäss kann der Amidazokörper aus seinen mineralischen Lösungen auch durch Natriumacetat ausgeschieden werden.

0.1179 g Sbst.: 0.2838 g CO₂, 0.0563 g H₂O. — 0.0845 g Sbst.: 0.2024 g CO₂, 0.0424 g H₂O. — 0.0593 g Sbst.: 0.1419 g CO₂, 0.0282 g H₂O. — 0.1665 g Sbst.: 35.4 ccm N (736 mm, 17°). — 0.0659 g Sbst.: 14.6 ccm N (738 mm, 24.5°).

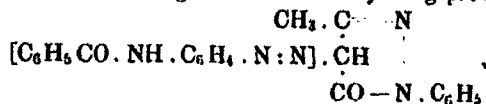
C₁₈H₁₅N₃O. Ber. C 65.58, H 5.12, N 23.89,
Gef. » 65.53, 65.33, 65.26, » 5.30, 5.56, 5.23, » 23.88, 24.04.

Acetylierung und Benzoylierung des [act. b. *p*-Phenylendiamin-azo]-phenylmethylpyrazolons.

Acetylierung: $\frac{1}{2}$ g der basischen Amidoazoverbindung wird mit 2 g Essigsäureanhydrid 10 Minuten lang unter Rückfluss gekocht. Verdünnt man dann tropfenweise mit Wasser, so krystallisirt das bei 222–223° schmelzende [inact. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon aus.

Es gelingt die Acetylierung indessen auch, wenn man 1 Theil Amidoazopyrazolon mit der 30-fachen Menge Eisessig am Rückflusskühler 24 Stunden lang zum Sieden erhitzt.

Benzoylierung: Eine Probe des Amidoazokörpers wird in vierprocentiger Natronlauge gelöst und die Lösung mit Benzoylchlorid so lange durchgeschüttelt, bis der alkalische Auslauf auf Filtrirpapier keinen gefärbten Rand mehr giebt. Das Benzoylierungsproduct,



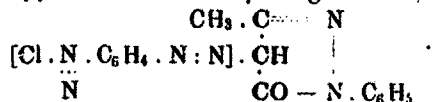
scheidet sich in bräunlich-gelben Flocken aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, glänzende, orangefarbene Blättchen liefern, deren Schmelzpunkt bei 238° liegt.

Es löst sich, wenn auch schwieriger, als die entsprechende Acetylverbindung, ebenfalls mit gelber Farbe in verdünnten heissen Alkalilösungen. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es rein gelb auf; Zusatz von

Eisenchlorid ändert die Farbe nicht, Bichromat macht sie schmutzigrünlich.

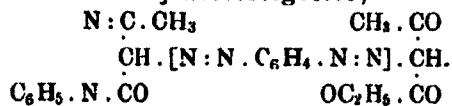
[*act. b.* Benzoyl-*p*-phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon ist nicht löslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Aether, etwas löslicher in Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig und sehr leicht löslich in Nitrobenzol; aus letzterem kann es durch Zusatz von Ligroin schön krystallinisch gefällt werden.

[*act. b.* *p*-Phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und salpetrige Säure,



2 g feinst zerriebenes [*act. b.* *p*-Phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon werden mit 100 ccm Wasser und 5 ccm reiner Salzsäure auf 36° erwärmt, bis man einen homogenen, gelben Brei der basischen Verbindung erhält. Dann kühlt man auf etwa 10° ab und titirt mit 20-procentiger Natriumnitritlösung bis zur bleibenden Salpetrigsäurereaction. Die erhaltene Diazoflüssigkeit ist orangeroth gefärbt und zeigt die für [Diazo-*p*-phenylendiamin-azo]-R¹⁾-verbindungen von Bälou aufgefundene charakteristische allgemeine Reaction²⁾. beim Eingiessen in eine eiskalt gehaltene Soda- oder Natriumacetat-Lösung nach Blau hin umzuschlagen, ein sicheres Zeichen dass die in Parastellung zur Azogruppe stehende Amidogruppe des Benzolkernes in die Diazogruppe umgewandelt worden ist. — Aus der wässrigen Lösung kann man das Diazoniumchlorid durch Aussalzen abscheiden; bringt man es durch Erwärmen der salzhaltigen Flüssigkeit auf 40° wieder in Lösung, wobei eine Zersetzung noch nicht eintritt, so scheidet es sich beim Erkalten in orangegelben Krystallaggregaten ab. Sie sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich. Von einer Analyse der Substanz wurde abgesehen, weil ihre Umsetzungsproducte sie zweifelsohne als die Diazoniumverbindung des [*act. b.* *p*-Phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolons charakterisiren.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-acetessigester,



Die wie oben hergestellte Diazoverbindung aus 2 g [*act. b.* *p*-Phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon lässt man unter tüch-

¹⁾ Wo R einen carbocyclischen oder heterocyclischen Componenten be-
deutet.

²⁾ Bälou, Technologie der Azofarbstoffe, Bd. II, 397.

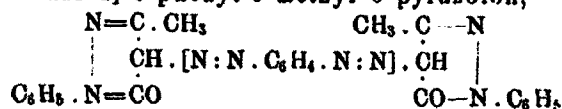
tigem Röhren einlaufen in eine wässrige Lösung von 2 g Acetessigester, welche mit 30 ccm einer 10-procentigen Natriumacetatlösung versetzt worden war. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung eines flockig-krySTALLINISCHEN Niederschlages. Zur Vollendung der Reaction lässt man 24 Stunden lang röhren, filtrirt, wäscht und krySTALLISIRT aus viel Alkohol um. Der neue Körper scheidet sich in ziegelrothen Kryställchen ab, die bei 181—182° schmelzen. Ausbeute 8.5 g.

Er ist in kalter, verdünnter Natronlauge sehr leicht mit oranger Farbe löslich und kann durch Einleiten von Kohlensäure aus dieser Lösung wieder ausgefällt werden. Mit gleicher Nüance wird er von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen. Eisenchloridzusatz verändert sie nicht, durch Kaliumbichromat aber wird sie schmutzigrün. In Ligroin ist er nicht unlöslich, löslicher aber in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aether, leicht löslich in Aceton, Eisessig und Essigester, immer orangegegelb — dagegen blauroth in concentrirter Salzsäure. Aus dem letztgenannten Lösungsmittel fällt schon ein geringer Wasserzusatz ihn wieder aus.

0.1583 g Sbst.: 0.3610 g CO₂, 0.0733 g H₂O. — 0.1014 g Sbst.: 0.2259 g CO₂, 0.0477 g H₂O. — 0.1715 g Sbst.: 0.3806 g CO₂, 0.0804 g H₂O. — 0.1102 g Sbst.: 18 ccm N (735 mm, 15°).

C₂₂H₂₇N₅O₄. Ber. C 60.83, H 5.09, N 19.35,
Gef. » 61.19, 60.77, 60.52, » 5.51, 5.26, 5.21, » 18.85.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon,



$\frac{1}{2}$ g 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-acetessigester wird in genügend siedendem Alkohol gelöst und die Mischung von $\frac{1}{2}$ g Phenylhydrazin mit überschüssigem Eisessig hinzugegeben. Die essigsauer-alkoholische Flüssigkeit färbt sich schnell dunkel bräunlichroth, und nach 5 Minuten Kochens beginnt die Abscheidung rother Krystallnadelchen, denen die obige Zusammensetzung zukommt. Zur Vollendung der Reaction erhält man noch weitere 25 Minuten im Sieden und filtrirt dann den Niederschlag siedend heiss ab. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt über 280°.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt das Disazopyrazolon mit oranger Farbe auf; Kaliumbichromatzusatz wandelt sie durch Schmutzblau in reines Grün um, während Eisenchlorid sie nicht verändert. Kalte, ganz verdünnte Natronlauge löst es langsam, schneller in der Siedehitze orangefarben auf, ein Verhalten, das mit der Azoformel in bestem Einklang steht. Aus diesen Lösungen wird es durch Ein-

leiten von Kohlensäure oder durch Zusatz von Essigsäure unverändert wieder abgeschieden. Von concentrirter, wässriger Salzsäure wird der Disazokörper blauerth aufgelöst, Wasserzusatz fällt ihn unverändert aus.

Wie schon aus der Darstellungsmethode hervorgeht, ist der oben genannte Körper sehr schwer löslich in Alkohol, dagegen besser löslich in siedendem Eisessig, Aceton, Essigester und Benzol und leicht löslich in Nitrobenzol, woraus er durch Alkoholzusatz mikrokristallinisch gefällt werden kann. Beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure wird er zerstört, denn nach dem Verdünnen mit Wasser scheiden sich aus der sauren Flüssigkeit schmierige Products ab.

0.1086 g Sbst.: 0.2598 g CO₂, 0.0470 g H₂O. — 0.0955 g Sbst.: 19.2 ccm (734 mm, 14°).

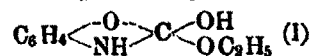
C₂₀H₂₉N₃O₂. Ber. C 65.27, H 4.60, N 23.43.
Gef. » 65.13, » 4.84, » 22.88.

28. J. H. Bansom: Ueber *o*-Oxyphenylurethan und *o*-Aminophenyl-Aethylcarbonat.

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von
Hrn. R. Stelzner.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand habe ich nachgewiesen, dass das Reductionsproduct (Schmp. 85°) von *o*-Nitrophenyl-Aethylcarbonat nicht *o*-Aminophenyläthylcarbonat ist, sondern *o*-Oxyphenylurethan, entstanden durch eine molekulare Umlagerung bei der Reduction. Aus den früher angegebenen Gründen kam für *o*-Oxyphenylurethan ansser der wahrscheinlicheren, für gewöhnlich angenommenen Formel HO . C₆H₄ . NH . COOC₂H₅ (II) noch die für ein Ortho-derivat wohl mögliche Ringformel²⁾



in Betracht. In der That stand das Verhalten von Oxyphenylurethan nach den bis dahin ausgeführten Versuchen in weit besserem Einklang mit der Ringformel (I) als mit der Phenolformel (II): erstens hat die Verbindung saure Eigenschaften, aber sie reagirt sehr schwer mit Methyljodid in alkalischer Lösung³⁾ und ein Anisidinderivat

¹⁾ Diese Berichte 31, 1060.

²⁾ Für die Bedeutung einer solchen Verbindung wird auf die erste Mittheilung verwiesen.

³⁾ Vgl. Bamberger, Ann. d. Chem. 278, 275 und 283.

konnte so nicht erhalten werden. Zweitens, Oxyphenylurethan lässt sich sehr leicht in ein Benzoat verwandeln durch Benzoylierung in alkalischer Lösung in der Kälte; das so erhaltene Benzoyloxyphenylurethan (Schmp. 75—76°) ist identisch mit der Verbindung, die aus Benzoyl-*o*-aminophenol, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, (alkalilöslich), und chlorkohlensaurem Aethyl in alkalischer Lösung entsteht¹⁾. Sowohl die Benzoylgruppe, $\cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, als auch die Carbäthoxygruppe, $\cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, sind demnach mit dem Stickstoff verbunden; dabei ist das Benzoat unlöslich in Alkalien, kein Phenol — ein Verhalten, welches offenbar in besserem Einklang mit der Ringformel (I) steht, also mit (II)²⁾. Beim Erhitzen giebt das Benzoat Alkohol und Benzoylcarbonylaminophenol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO}$, in welchem

die Benzoylgruppe wiederum an Stickstoff gebunden gefunden wird — beim Verseifen wird stets Oxyphenylurethan erhalten, mit der Carbäthoxygruppe am Stickstoff haftend. Jedoch in Anbetracht des Umstandes, dass eine Körperklasse vorlag, für welche ich eine molekulare Umlagerung, nämlich der Muttersubstanz, *o*-Aminophenyläthylcarbonat, in Oxyphenylurethan³⁾ schon sicher nachgewiesen hatte, wurde die Frage nach der Constitution des *o*-Oxyphenylurethans weiter, wie folgt, geprüft. Da Benzoyloxyphenylurethan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$ (nach der Ringformel)

unlöslich in Alkalien ist, hätte die Hydroxylgruppe keine ausgesprochen sauren Eigenschaften: die Alkalilöslichkeit von Oxyphenylurethan (als Ringderivat), $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$, wäre demnach der Imid-

gruppe zuzuschreiben⁴⁾, was mit dem Benzoylierungsergebnis übereinstimmt. Es dürfte demnach das aus *o*-Methylaminophenol, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, und chlorkohlensaurem Aethyl zu erhaltende

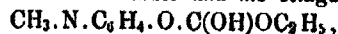
¹⁾ Dieses merkwürdige Resultat wurde aus gleich zu erwähnenden Gründen nach halbjähriger Frist einer genaueren experimentellen Prüfung von Neuem unterworfen: mit dem gleichen Resultat. Nur eine Verbindung (Schmp. 75—76°, unverändert durch Mischen der auf beiden Wegen erhaltenen Präparate) entsteht; sogar bei sofortiger Verseifung des bei — 10° auf beiden Wegen dargestellten Körpers wurden immer Benzoëssäure und Oxyphenylurethan erhalten. Ganz entsprechende Verhältnisse treten ein beim Anwenden von Nitrobenzoylchlorid statt Benzoylchlorid (siehe unten). Diese Thatsachen sind also unzweifelhaft richtig, auch wenn es mir später gelingen sollte, labile Isomere zu isoliren.

²⁾ Siehe erste Mittheilung, loc. cit., S. 1058 u. 1059.

³⁾ Es ist mir gelungen, die Aminbase zu isoliren (siehe weiter unten) und die Umlagerung genauer zu verfolgen.

⁴⁾ Aehnlich sind Aethoxymethenyl-*o*-phenylendiamin, $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{COC}_2\text{H}_5$, Aethenyl-*o*-phenylendiamin u. s. w. löslich in Alkalien; loc. cit. S. 1059.

Oxyphenylurethylurethan, keine sauren Eigenschaften besitzen — das, in jeder Beziehung dem Oxyphenylurethan analog, eine entsprechende Constitution haben muss und als Ringderivat,

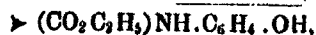
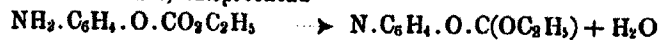


so wenig löslich in Alkali sein sollte wie Benzoyloxyphenylurethan. Ich habe die methylirte Verbindung dargestellt und gefunden, dass sie sich leicht in Alkalien auflöst, als echtes Phenol, und folglich die Constitution $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_2\text{H}_5)$ besitzen muss.

Dieses Ergebniss hat wieder die Ringformel für Oxyphenylurethan recht unsicher gemacht, weil die überraschenden Resultate der Acyilirungsversuche wohl die Folge von molekularen Umlagerungen sein könnten, wie sie an *o*-Aminophenyläthylcarbonat beobachtet werden.

Endlich wurde die Bestimmung der Constitution von *o*-Oxyphenylurethan dadurch zum eindeutigen Schluss gebracht, dass unter Anwendung von v. Pechmann's schöner Methode der Methylierung mittels Diazomethan *o*-Methoxyphenylurethan in guter Ausbeute erhalten wurde: *o*-Oxyphenylurethan ist also als Phenol, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, (II), zu betrachten. Das *o*-Methoxyphenylurethan wurde in *o*-Methoxyphenylharnstoff und *o*-Methoxydiphenylharnstoff nach der Methode von Lengfeld und Stieglitz¹⁾ übergeführt und durch Vergleich dieser Verbindungen mit auf synthetischem Wege aus *o*-Anisidin dargestellten, deren Identität scharf nachgewiesen.

Es ist im Voraus anzunehmen, dass die oben beschriebenen, merkwürdigen Diacylderivate von *o*-Aminophenol ebenfalls Phenolester darstellen, deren Isomere durch Umlagerung immer in eine stabile Form äusserst leicht übergehen²⁾. Dass dieses wohl möglich ist, folgt aus dem genauer untersuchten Verhalten von *o*-Aminophenyläthylcarbonat, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, dessen Isolirung als erstes Product der Reduction von *o*-Nitrophenyläthylcarbonat gelungen ist. Das salzsaure Salz der Base ist beständig in trockenem Zustande, in wässriger Lösung findet die Umlagerung in Oxyphenylurethan langsam in der Kälte, in wenigen Augenblicken beim Erhitzen statt. Noch interessanter ist die Beobachtung, dass die freie Base beim Stehen im Exsiccator über Nacht in Oxyphenylurethan sich verwandelt. Damit ist nachgewiesen, dass die Umlagerung der freien Base nicht auf der intermediären Bildung und Verseifung einer Anhydrobase beruht, entsprechend



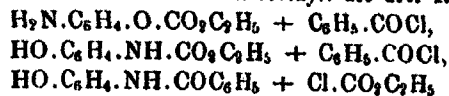
¹⁾ Amer. Chem. Journ. 16, 70 und 19, 337.

²⁾ Weitere Versuche über diese Diacylverbindungen werden angestellt werden.

da die Anhydrobase Aethoxymethenyl-*o*-aminophenol unter den gleichen Verhältnissen viel langsamer von Wasser angegriffen wird. In saurer Lösung wird die Anhydrobase langsam zu Oxyphenylurethan verseift. Es mag die Umlagerung in saurer Lösung daher zum Theil auf einem solchen Vorgang beruhen, wie ihn Böttcher¹⁾ bei der Reduction von Benzoyl-*o*-nitrophenol angenommen hat, während es ihm nicht gelungen ist, die Aminobase zu isoliren. Die Anhydrobase ist also nicht ein Zwischenproduct bei den Umlagerungen von freiem *o*-Aminophenyläthylcarbonat in Oxyphenylurethan; da jedoch die Umlagerung nur bei *o*-Stellung stattfindet, ist ein Zwischenproduct mit Ringschluss wohl anzunehmen — dasselbe muss dann $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$ (I) sein²⁾. Dessen Unbeständigkeit

bewirkt, dass sogar unter dem begünstigenden Einfluss eines Rings ein solches Orthosäurederivat keinen längeren Bestand hat³⁾.

Zum Schluss ist noch hervorzuheben, dass auch *o*-Aminophenyläthylcarbonat mit Benzoylchlorid dasselbe Benzoat (Schmp. 75—76°) bildet wie Oxyphenylurethan mit Benzoylchlorid und Benzoyl-*o*-aminophenol mit chlorkohlensaurem Aethyl: die drei Reactionen



führen zu einem und demselben Product, welches bei der Verseifung Oxyphenylurethan und beim Erhitzen Benzoylcarbonylaminophenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO}$, liefert.

Experimentelles.

m-Nitrobenzoyl-*o*-oxyphenylurethan⁴⁾,
 $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$,

wird sowohl aus Oxyphenylurethan und *m*-Nitrobenzoylchlorid als aus *m*-Nitrobenzoyl-*o*-aminophenol⁵⁾ und chlorkohlensaurem Aethyl erhalten. Es schmilzt bei 86.5° und eine Mischung der auf beiden

¹⁾ Diese Berichte 16, 630.

²⁾ $o\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ und $o\text{-C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{COC}_2\text{H}_5$ sind zwei ganz stabile Isomere. Die Umlagerung erfolgt also nicht durch sprungweisen Austausch von Acylen.

³⁾ Siehe erste Mittheilung, S. 1056.

⁴⁾ Die angegebene Stellung der Acylgruppen beruht auf dem Nachweis der Verseifungsproducte *m*-Nitrobenzoesäure und Oxyphenylurethan. Bei den entsprechenden isomeren Diacylderivaten von *o*-Methylaminophenol, $(\text{Acyl}') \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)$ (Acyl''), wurde nachgewiesen, dass immer das an Sauerstoff gebundene (Acyl') zuerst bei der Verseifung abgespalten wird.

⁵⁾ Alkalilöslich, Schmp. 207°.

Wegen erhaltenen Präparate gab denselben Schmelzpunkt. Beide Präparate gaben auch dieselben Verseifungsproducte, *m*-Nitrobenzoesäure und Oxyphenylurethan.

$C_{16}H_{14}N_2O_6$. Ber. N 8.48, C 58.18, H 4.24.
Gef. » 8.72, » 57.81, » 4.32.

o-Oxyphenylmethylurethan, $HO.C_6H_4.N(CH_3)(COOC_2H_5)$, aus *o*-Methylaminophenol¹⁾ dargestellt, bildet bei 53° schmelzende Krystalle, welche leicht löslich in Alkalien sind. Durch Behandeln mit Benzoylchlorid wurde daraus das entsprechende Benzoat, $C_6H_5.CO.O.C_6H_4.N(CH_3)COOC_2H_5$, erhalten. Dasselbe schmilzt bei 38—90°. Es wurde zur Analyse verwendet:

$C_{17}H_{17}NO_4$. Ber. N 4.68. Gef. N 4.79.

Aus Benzoyl-*o*-methylaminophenol ($C_6H_5.CO.N(CH_3)C_6H_4.OH$, Schmp. 162°) wurde mittels chlorkohlensaurem Aethyl die mit dem eben besprochenen Benzoat isomere Verbindung, Benzoyl-*o*-methylaminophenyläthylcarbonat, $C_6H_5.CON(CH_3)C_6H_4.OCO_2C_2H_5$, erhalten. Der Körper bildet lange, seideglänzende Nadeln, Schmp. 68°.

$C_{17}H_{17}NO_4$. Ber. N 4.68. Gef. N 4.80.

Die beiden Isomeren sind ganz beständig, gehen nicht in einander über und verlieren bei der Verseifung zuerst das an Sauerstoff gebundene Acyl.

Einwirkung von Diazomethan auf *o*-Oxyphenylurethan:

o-Methoxyphenylurethan, $o-CH_3O.C_6H_4.NH.CO_2C_2H_5$.

Eine Aether-Lösung von Diazomethan, nach von Pechmann's Vorschrift dargestellt²⁾, wurde mit einer ebensolchen Lösung von 2 g Oxyphenylurethan gemischt und das Ganze auf dem Wasserbad eine Stunde lang erwärmt. Als die gelbe Farbe des Diazomethans unter Entwicklung von Stickstoff fast verschwunden war, wurde mehr Diazomethan zugegeben und wieder erwärmt, bis schliesslich eine länger bleibende Gelbfärbung einen Ueberschuss an Diazomethan anzeigte. Aus der mit Natronlauge und Salzsäure gewaschenen Aetherlösung wurde beim Abdampfen ein Oel erhalten, welches weder in Alkalien noch in Säuren löslich war und als *o*-Methoxyphenylurethan auf folgende Weise erkannt wurde: durch Behandeln des Urethans mit Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung nach der Methode von Lengfeld und Stieglitz³⁾ wurde ein Harnstoff-

¹⁾ Zur Darstellung dieser Base in grösseren Mengen wurde Carbonylaminophenol in alkalischer Lösung mit Methyljodid behandelt und das Carbonylmethylaminophenol im Einschlussrohr mittels concentrirter Salzsäure verseift. Die Reactionen verlaufen glatt und gaben befriedigende Ausbeuten.

²⁾ Diese Berichte 28, 855.

³⁾ loc. cit.

chlorid erhalten, welches mit Ammoniak *o*-Methoxyphenylharnstoff, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, mit Anilin *o*-Anisidinphenylharnstoff, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erzeugte. Der so erhaltene Anisidin-harnstoff gab den Schmp. $140-142^\circ$, welcher nicht erniedrigt wurde durch eine Beimischung von einem synthetischen, aus *o*-Anisidin und Kaliameyanat dargestellten Präparat. Ebenso gab der Anisidinphenylharnstoff den richtigen Schmp. 144° , welcher unverändert blieb, als die Verbindung mit aus Anisidin und Phenylisocyanat dargestelltem Harnstoff gemischt wurde. Es wurde überdies an synthetischem *o*-Anisidinurethan gezeigt, dass die Behandlung mit Phosphor-pentachlorid u. s. w. zu seinem Nachweis sehr gut geeignet ist.

o-Aminophenyläthylcarbonat, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Die Isolierung dieser interessanten Base — die erste ihrer Art in der *o*-Aminophenolreihe — geschieht auf folgendem einfachen Weg: einer mit Eis gekühlten Mischung von *o*-Nitrophenyläthylcarbonat (4 g) und concentrirter Salzsäure (15 ccm) wird Zinnpulver in kleinen Mengen unter Schütteln hinzugefügt, ohne dass man die Temperatur über 0° steigen lässt. Wird die Lösung genügend kalt gehalten, so scheidet sich fast gleich nach dem Klarwerden eine kleine Menge eines weissen, krystallinischen Niederschlages aus. Dieser enthält Zinn und ist wahrscheinlich ein Zinndoppelsalz. Sobald sich keine Krystalle mehr absetzen, wird die Lösung langsam in eine gut gekühlte Lösung von 50 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Wasser gegossen. Wenn dabei nicht genügend gekühlt wird, wird keine Aminbase erhalten. Die alkalische Lösung wird sofort sechs Mal mit Aether ausgeschüttelt, die Aetherlösung mit Wasser gewaschen und dann mit festem Aetzkali getrocknet. Wird in die Aetherlösung dann gut getrockneter Chlorwasserstoff geleitet, so erhält man einen reichlichen Niederschlag von salzsaurem Salz von *o*-Aminophenyläthylcarbonat; es wird auf ein Filter gebracht und auf Thontellern getrocknet. Die Ausbeute beträgt 60–70 pCt. der berechneten. Das Salz ist ganz beständig bei gewöhnlicher Temperatur; es schmilzt unter Zersetzung bei $150-152^\circ$.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. Cl 16.32. Gef. Cl 16.42.

Das Chlorplatinat bildet gelbe Krystalle, etwas löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 25.16. Gef. Pt 25.22.

Wird eine wässrige Lösung des salzsauren Salzes erhitzt, so trübt sie sich, schon bevor sie zum Sieden kommt; die beim Abkühlen krystallisirende Ausscheidung ist Oxyphenylurethan (Schmp. $85-86.5^\circ$, unverändert durch Beimengen von Oxyphenylurethan) und löst sich jetzt leicht in Alkalien auf.

Aus dem salzsauren Salz wird die freie Aminbase durch Behandeln mit Natriumcarbonat in Gegenwart von Aether erhalten. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit geschmolzenem Kaliumsulfat getrocknet und vorsichtig im luftleeren Raum eingeengt. *o*-Aminophenyläthylcarbonat bildet ein basisches Oel, leicht löslich in verdünnter Säure, unlöslich in Alkali. Aus dem Oel konnten das Chlorid und das Chlorplatinat wiedergewonnen werden. Nach zwölfstündigem Stehen im Exsiccator war es fest geworden, es schmolz nun bei 86°, löste sich in Alkalien, aber nicht in Säuren — die feste Substanz ist *o*-Oxyphenylurethan, entstanden aus *o*-Aminophenyläthylcarbonat durch eine molekulare Umlagerung.

Benzoyl-*o*-oxyphenylurethan¹⁾, $C_6H_5.CO.O.C_6H_4.NH.CO_2C_2H_5$, entsteht aus der Aminobase beim Behandeln mit Benzoylchlorid, sowohl in Gegenwart von Wasser und Alkali als auch in absolut ätherischer Lösung. Es schmilzt bei 76° und zeigt alle Eigenschaften der früher beschriebenen, aus Oxyphenylurethan und Benzoylchlorid erhaltenen Verbindung.

Eine eingehende Beschreibung der angeführten, sowie analoger Verbindungen und Reactionen wird in der nächsten Zeit in einer ausführlichen Abhandlung in *The American Chemical Journal* gegeben werden.

Chicago, den 10. December 1899.

24. S. Tanatar: Ueber Superoxyde.

(Eingegangen am 18. December 1899.)

Viele höchste Oxyde der Elemente enthalten mehr Sauerstoff, als ihrer Stellung im periodischen Systeme entspricht. Zur Erklärung dieser häufigen Ausnahmen hat man angenommen, dass nicht in allen Oxyden sämtliche Sauerstoffatome mit beiden Valenzen mit dem Elemente verbunden sind. Alle Superoxyde, in denen Sauerstoffatome wie im Wasserstoffsuperoxyd verkettet vorkommen, erzeugen bei der Zersetzung mit Säuren Wasserstoffsuperoxyd. Diese werden echte Superoxyde genannt. Andere Superoxyde erzeugen kein Wasserstoffsuperoxyd, sondern zersetzen es meistens energisch. Diesem Kriterium zur Unterscheidung beider Arten von Superoxyden hat Piccini²⁾ hinzugefügt, dass erstens alle echten Superoxyde in

¹⁾ Vgl. die erste Mittheilung, S. 1062 und S. 202, Anmerkung 4, dieser Mittheilung.

²⁾ *Zeitschr. für anorg. Chem.* [1896], 12. 169.

saurer Lösung einige sauerstoffreiche Verbindungen — MnO_2 , PbO_2 , KMnO_4 — reduciren und zweitens, dass kein echtes Superoxyd bei der Oxydation mit Salpetersäure oder unterchloriger Säure entsteht. Später hat Morse¹⁾ gefunden, dass in Gegenwart der Salpetersäure PbO_2 und Chamäleon einander reduciren. Einige Schwierigkeit bietet noch die Classification der Uberschwefelsäure, da sie Chamäleon nicht reducirt, aber unter Umständen Wasserstoffsuperoxyd erzeugen kann.

Ich habe es für nützlich erachtet, die Sätze über die Unterscheidungsmerkmale beider Arten von Superoxyden einer Prüfung zu unterwerfen. Zuerst ist die Frage zu stellen, ob bei der Einwirkung der Säuren auf alle Superoxyde Wasserstoffsuperoxyd entstehen kann? Es ergiebt sich, dass die Wärmetönung bei der Zersetzung mit Säuren der Superoxyde von Mangan, Blei, Kobalt und Thallium bedeutend (um 10—20 Cal.) kleiner ist, als zur Bildung des Wasserstoffsuperoxyds aus Wasser und Sauerstoff nöthig ist²⁾. Diese Superoxyde können also mit Säuren kein Wasserstoffsuperoxyd erzeugen, weil es dazu an Energie gebricht. Von den »unechten Superoxyden« könnte nur Nickelsuperoxyd allein bei der Lösung in Schwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd erzeugen. In Uebereinstimmung hiermit entsteht bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Superoxyde von Mangan, Kobalt, Blei und Thallium keine Spur von Wasserstoffsuperoxyd. Diese Superoxyde lösen sich sehr langsam in verdünnter Schwefelsäure. Es ist bemerkenswerth, dass Nickelperoxyd sich anders verhält: es löst sich so rasch, wie es andere Peroxyde nur bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd thun. Man kann aber nicht erwarten, dass im Reactionsproducte beträchtliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd vorhanden sein können, denn die geringsten Mengen Nickelperoxyd zersetzen Wasserstoffsuperoxyd sehr rasch. Doch können geringe Mengen von Wasserstoffsuperoxyd der Zersetzung entgehen, wenn man in folgender Weise verfährt: Frisch bereitetes, absolut chlorfreies, feuchtes Nickelperoxyd wird in soviel Wasser fein suspendirt, dass die Flüssigkeit braun gefärbt, halb durchsichtig erscheint und keine Klumpen enthält. Auf 100 ccm dieser bis 60° erwärmten Flüssigkeit setze man 3 ccm concentrirter Schwefelsäure zu. Das Peroxyd löst sich schnell und vollständig auf. Um sicher zu gehen, kann man jetzt einige Stunden warten oder die Lösung auf dem Wasserbade erwärmen, immer bekommt man auf Zusatz von Jodkalium eine mehr oder minder deutliche Ausscheidung von Jod, worüber nach Zusatz von Stärke kein Zweifel bleibt. Diese Reaction kann man nicht dem Vorhandensein minimaler Spuren der Chlorver-

¹⁾ Diese Berichte 30, 50.

²⁾ Vergl. Ostwald, Handb. der allg. Chem. — Thermochemie.

bindungen im Nickelperoxyde zuschreiben, denn grosse Mengen von Peroxyd geben eher schlechtere, als bessere Resultate. Wenn man die Reaction auf Jodkalium nicht dem Vorhandensein von Wasserstoffsuperoxyd zuschreiben will, so müsste man annehmen, dass unter den beschriebenen Umständen etwas Ueberschwefelsäure entsteht, was nicht wahrscheinlich ist. Auch entfärbt die Lösung des Nickelperoxyds in Schwefelsäure kleine Mengen Chamäleon: 100 ccm der Lösung bis 15 Tropfen einer 0.01-normalen Chamäleonlösung. Die Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd mit Chromsäure gelingt selten und ist sehr schwach.

Ist die Entstehung des Wasserstoffsuperoxyds aus allen unechten Superoxyden (mit Ausnahme des Nickelperoxyds) aus thermochemischen Gründen unmöglich, so ist die Bildung anderer Superoxyde vom Typus des Wasserstoffsuperoxyds durch Wechselwirkung mit unechten Superoxyden in alkalischer Lösung nicht ausgeschlossen. Folgender Versuch ist in dieser Hinsicht bemerkenswerth: Fügt man Barythydrat zur Chamäleonlösung, kocht auf und setzt kleine Mengen der erwähnten Peroxyde hinzu, so entfärbt sich das Chamäleon unter Sauerstoffentwicklung. Am besten wirken die Peroxyde des Nickels und Kobalts. Geringe Mengen dieser Peroxyde genügen¹⁾, um viel Chamäleon zu entfärben. Es bildet sich ein blauer Niederschlag, der wahrscheinlich Baryummanganat enthält. Barymsuperoxyd entfärbt Chamäleon ebenso unter Ausscheidung eines blaugrünen Niederschlages²⁾. Diese Reaction gelingt gut auch mit Calciumhydrat³⁾, aber nicht mit Alkalien, wenn diese nicht sehr concentrirt sind. Zur Erklärung dieser Reaction kann man annehmen, dass dabei Baryumperoxyd resp. Calciumperoxyd intermediär sich bildet. Jedenfalls zeigt sie, dass auch unechte Superoxyde unter Umständen Chamäleon reduciren können.

Es ist richtig, dass echte Superoxyde bei der Oxydation mittels unterchloriger Säure nicht entstehen. Doch will ich eine Beobachtung anführen, zu deren Erklärung die Annahme nöthig ist, dass unterchlorige Säure Barythydrat zu Peroxyd oxydirt. Versetzt man nämlich eine alkalische Lösung des unterchlorigen Natriums mit Chamäleon und Barythydrat, so erfolgt die Entfärbung des Chamäleons langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen. Ich erkläre mir den Vorgang durch die Annahme, dass die Geschwindigkeit der Reaction zwischen dem Barymsuperoxyd und Chamäleon grösser ist, als die

¹⁾ Wahrscheinlich weil Chamäleon (wie ich beobachtet habe) die Oxyde dieser Metalle in alkalischer Lösung zu Superoxyden oxydirt.

²⁾ Vergl. Gorgen, Dammer, Bd. III, 283.

³⁾ Also mit Oxyden der Metalle, deren Superoxyde sich leicht bilden.

Geschwindigkeit der gegenseitigen Zersetzung des Peroxyds und der unterchlorigen Säure.

Diese Beobachtungen erfordern eine allseitige Prüfung der Frage: ob es nöthig ist, eine tief gehende (constitutionelle) Verschiedenheit der Peroxyde anzunehmen. Vielleicht genügen thermochemische Gründe allein, um die Verschiedenheit ihrer Reactionen verständlich zu machen.

Odessa, Chem. Laboratorium der Neuruss. Universität.

**25. W. Marckwald und Alex. McKensie:
Ueber die Spaltung racemischer Verbindungen in
die activen Componenten.**

(Eingegangen am 11. Januar.)

Die soeben¹⁾ unter obigem Titel erschienene Abhandlung von E. Fischer richtet sich gegen unsere vorläufige Mittheilung²⁾: »Ueber eine principiell neue Methode zur Spaltung racemischer Verbindungen in die activen Bestandtheile.« Herr E. Fischer bestreitet die principielle Neuheit unserer Methode und findet, dass unsere Beobachtungen ganz in den Rahmen der Ideen fallen, welche er bei dem Studium der Enzymwirkungen verfolgt habe.

Wir haben unsere Methode deshalb als principiell neu bezeichnet, weil unseres Wissens die von uns ausgeführte Spaltung der Mandelsäure den ersten und überhaupt einzigen Fall darstellte, in welchem eine optisch-active Verbindung aus der Racem- bezw. *d,l*-Verbindung nach einer wesentlich anderen, als einer der drei Pasteur'schen Methoden isoliert worden war. Hr. E. Fischer führt hiergegen seine früheren, berühmten Versuche über das Verhalten gewisser Glucoside gegen Enzyme an. Dazu bemerken wir: 1. Ein Verfahren zur Spaltung inactiver Verbindungen in die activen Componenten durch Enzymwirkung giebt es bisher nicht. Auf die oben erwähnten Versuche E. Fischer's würde wahrscheinlich ein solches Verfahren sich gründen lassen, aber weder hat Hr. E. Fischer ein solches Verfahren damals durchgeführt, noch auf die Absicht oder Möglichkeit der Durchführung hingewiesen. 2. Eine solche Spaltung selbst wenn sie verwirklicht worden wäre, würde kaum als wesentlich verschieden von der Pilzspaltung zu bezeichnen sein mit Rücksicht auf die auch von Hrn. E. Fischer hervorgehobene »Analogie der Enzymwirkung mit derjenigen der Mikroorganismen«. Jedenfalls würden

¹⁾ Diese Berichte 32, 3617.

²⁾ Diese Berichte 32, 2131.

wir uns auch dann für berechtigt erachtet haben, unsere Spaltung mittels durchsichtiger Reactionen zwischen Substanzen von bekannter Structur als »principiell neu« zu bezeichnen.

Den befruchtenden Einfluss, den die Schöpfungen E. Fischer's jetzt und noch lange Zeit auf diejenigen ausüben werden, die sich am Ausbau der Stereochemie zu bethätigen suchen, kann niemand verkennen, und wir sind uns selbst dieser allgemeinen Wirkung auf unsere bescheidene Thätigkeit dankbar bewusst. Die Auffassung, dass wir uns ganz im Rahmen der Ideen E. Fischer's gehalten haben, vermögen wir indessen nicht zu theilen. Hr. E. Fischer gründet seine Auffassung auf seinen Versuch über die Inversion des Rohrzuckers, welcher in einer Ende October 1898 erschienenen Publication in der Zeitschrift für physiologische Chemie beschrieben ist. Die Veranlassung zu unserer Untersuchung bildet eine von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit A. Chwolle im Jahre 1897 ausgeführte Arbeit, deren Ergebnisse zuerst auf der deutschen Naturforscherversammlung jenes Jahres und erheblich später in diesen Berichten¹⁾ veröffentlicht worden sind. Im Eingange dieser Abhandlung ist ein Satz aus Pasteur's: »Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels« citirt, welcher lautet:

Den beiden Weinsäuren gegenüber verhält sich das Chinin nicht wie das Kali, und zwar nur deshalb nicht, weil es asymmetrisch ist und das Kali nicht. Die Asymmetrie zeigt sich also, wie gesagt, hier als eine Eigenschaft, die an sich fähig ist, die chemischen Affinitäten zu verändern.«

In der Abhandlung von W. Marckwald und A. Chwolle wird dann der Nachweis erbracht, dass diejenigen Gründe, durch welche Pasteur die Ungleichheit der chemischen Affinitäten entgegengesetzt optisch-activer Säurepaare gegenüber einem asymmetrischen Reagens bewiesen zu haben glaubte, vor unseren heutigen theoretischen Anschauungen nicht bestehen können. Es lag für uns demnach nahe, die von Pasteur benutzte Reaction der Salzbildung, welche, wie es in unserer vorläufigen Mittheilung heisst,²⁾ »lediglich von der Affinitätsgrösse der Säure und Base abhängt«, durch solche Reactionen zu ersetzen, bei denen der Verlauf »ihrer Natur nach von der räumlichen Lagerung der Atome im Moleküle der reagirenden Verbindungen abhängig ist.« Als geeignete Reactionen fassten wir u. a. die Esterbildung und Verseifung in's Auge.

Der von Hrn. E. Fischer citirte Versuch über die Inversion des Rohrzuckers durch *d*- und *l*-Camphersäure, welcher nicht das er-

¹⁾ Diese Berichte 31, 733.

²⁾ Diese Berichte 32, 2132.

hoffte Ergebniss einer Verschiedenheit der Reactionsgeschwindigkeiten lieferte, musste gerade deshalb zu einem Misserfolg führen, weil bei der Inversion ganz analog, wie bei der von Pasteur benutzten Reaction der Salzbildung, das Ergebniss lediglich von der Affinitätsgrösse der Säure abhängt.

Es war also nicht nur ein glücklicher Zufall, wenn unsere Versuche ein erwünschteres Resultat lieferten, sondern dieses ergab sich aus der Verfolgung eines Gedankens, der nicht ganz in den Rahmen der Ideen fällt, die Hr. E. Fischer vor uns ausgesprochen hat.

Wir benutzen diese Gelegenheit, um auf eine Beobachtung von P. Frankland und Th. Slater Price¹⁾ hinzuweisen, welche diese Autoren bereits im Jahre 1897 veröffentlicht haben. Sie fanden bei der Darstellung des *d*-Glycerinsäureesters des künstlich racemisirten Amylalkohols, dass der unverestert gebliebene Alkohol eine ganz schwache Linksdrehung von $[\alpha]_D = -0.085^\circ$ zeigte. Die weitere Verfolgung dieser Erscheinung haben die Verfasser zwar in Aussicht gestellt, doch ist dieselbe nicht erfolgt. Dass diese Beobachtung im Rahmen einer umfangreichen Abhandlung über: »Die Amyl-(Secundärbutylmethyl-)derivate der activen und inactiven Glycerinsäuren, Diacetyl-glycerinsäuren und Dibenzoyl-Glycerinsäuren« auf wenigen Zeilen mitgetheilt ist, ist wohl die Ursache, dass sie nicht nur uns, sondern offenbar auch E. Fischer und P. Walden²⁾ entgangen ist. Nur durch einen Zufall haben wir erst lange nach dem Abschluss unserer vorläufigen Mittheilung von jener Beobachtung Kenntniss genommen, die wir hiermit in Erinnerung bringen wollen.

26. H. Erdmann: Eine neue Reaction zur Erkennung und Bestimmung minimaler Mengen salpetriger Säure.

[Mittheilung aus dem Unterrichtslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle.]
(Eing. am 28. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Schon vor 12 Jahren wurde von verschiedenen Seiten die Beobachtung gemacht, dass in Culturen des Cholera bacillus auf Zusatz von Mineralsäuren schön violett gefärbte Lösungen entstehen³⁾. Bajvid, der diese Reaction näher untersuchte, fand, dass hier die violetten Salze einer wohl charakteristischen Farbbase vorliegen, welche sich der alkalisch gemachten Lösung durch Ausschütteln mit Benzol entziehen lässt und in braunrothen Blättchen krystallisirt. Durch Lösen in

¹⁾ Journ. chem. Soc. 71, 253-275.

²⁾ Diese Berichte 32, 2703.

³⁾ Brieger, Deutsche Medicinische Wochenschrift 1887, 303 und 469.

concentrirter Schwefelsäure und Neutralisiren der in Wasser eingetragenen Lösung mit Natronlauge wurde aus diesem »Choleraroth« eine neue Farbbase, das »Cholerablau« erhalten; bei der Destillation mit Zinkstaub lieferte das Choleraroth Indol. E. Salkowski¹⁾ zeigte, dass die Cholera-bakterien constant salpetrige Säure produciren und dass die Cholera-reaction nichts Anderes ist, als eine bekannte Farb-reaction der salpetrigen Säure²⁾).

In der Folge hat man die salpetrige Säure als Stoffwechsel-product zahlreicher und zwar namentlich anaërober und pathogener Bacterien kennen gelernt, und man sollte daher annehmen, dass der Nachweis der salpetrigen Säure namentlich im Trinkwasser als ein sehr wichtiger Hinweis auf das Vorkommen solcher Bacterien allgemein benutzt werden wird, wenn es gelingt, die Probe sicher, einfach und scharf genug zu gestalten, um sie überall an Ort und Stelle ohne besondere Apparate ausführen zu können. Nach dieser Hinsicht lassen aber die bisher vorgeschlagenen Methoden noch manches zu wünschen übrig.

Nach meinen Erfahrungen handelt es sich bei Brunnen- oder Grund-Wasser, welches als Trinkwasser oder noch zum Tränken der Hausthiere Verwendung findet, um Nitritmengen, die bei mässiger Verunreinigung oder Infiltration mit thierischen Abgangsstoffen einer Millionstelnormallösung entsprechen, während eine Hunderttausendstelnormallösung bereits starke Mikrobenthätigkeit anzeigt. In Ausnahmefällen kann die bacterielle Nitritproduction in natürlichen Wässern bis zu einer Concentration führen, welche einer Zehntausendstelnormallösung entspricht. Auf geringere Gehalte als 1 cg Nitritstickstoff im Cubikmeter braucht also keine Rücksicht genommen werden; bei Gehalten von 1 cg bis hinauf auf zu 1 g im Cubikmeter ist aber eine wenigstens annähernde, quantitative Bestimmung unerlässlich, wenn man feststellen will, ob das betreffende Wasser durchaus zu verwerfen ist, oder nur als weniger gut, als mehr oder minder verdächtig, bezeichnet werden muss.

Für einen grossen Theil der ländlichen Bevölkerung, welche ebenso wie die Marine in Auslands- oder Colonial-Häfen und das Militär im Manöver sich oft genug Mangels eines wirklich einwandfreien Trink- oder Tränk-Wassers vor die Aufgabe gestellt sieht, unter verschiedenen Brunnen oder Quellen die am wenigsten bedenklichen auszusuchen, ist diese einfache Forderung von grösster Wichtigkeit. Wie wenig aber die bisher üblichen Methoden nach dieser Richtung

¹⁾ Ueber das Choleraroth und das Zustandekommen der Cholera-reaction, Virchow's Archiv, Bd. 110, 366.

²⁾ Nencki, diese Berichte 9, 727.

genügen, geht aus den Worten hervor, mit welchen Fr. Erismann¹⁾ den einschlägigen Abschnitt in der neuesten Auflage des trefflichen Boeckmann'schen Werkes einleitet:

»Bei der Analyse von Trink- und Brauchwässern kommt man selten in den Fall, die salpetrige Säure quantitativ zu bestimmen. Ein wirklich reines Wasser soll gar keine salpetrige Säure enthalten, und wenn in einem Wasser mehr als Spuren derselben vorhanden sind, so hat dasselbe gewöhnlich auch noch andere Eigenschaften, welche auf eine vor sich gegangene Verunreinigung hindeuten und das Wasser, wenigstens zum Trinken, nicht geeignet erscheinen lassen.«

Von praktischem Interesse ist eben nur die Bestimmung derjenigen Nitritmengen, welche hier als »Spuren« bezeichnet werden. Die äussere Beschaffenheit solcher für Menschen und Thiere gefährlichen Wasser ist häufig eine sehr gute, selbst wenn sie sich bezüglich ihres Nitritgehaltes bereits der oberen Grenze (1—2 g Nitritstickstoff im Cubikmeter) nähern und aus »anderen Eigenschaften«, z. B. aus dem Chlorgehalt Schlüsse auf die Brauchbarkeit eines Trinkwassers ziehen zu wollen, wie dies immer noch häufig geschieht, ist natürlich namentlich da vollständig verfehlt, wo (wie z. B. sehr allgemein in Mitteleuropa) der Boden Salzschatze in sich birgt und zahlreiche Soolquellen entspringen.

Gelingt es, die salpetrige Säure des Wassers ganz quantitativ in einen farbkraftigen Azokörper überzuführen, so muss die erzielte Farbintensität für vorliegenden Zweck zur qualitativen und quantitativen Prüfung vollkommen genügen²⁾.

Phenylendiamine³⁾ oder ähnliche Körper sind dabei zu vermeiden, da die Braunfärbungen nicht charakteristisch genug sind; auch sind diese Diamine zu empfindlich gegen Oxydationsmittel, mit denen sie ganz ähnliche Farbenercheinungen geben wie mit salpetriger Säure⁴⁾. Nach sehr zahlreichen Vorversuchen bin ich schliesslich dabei stehen

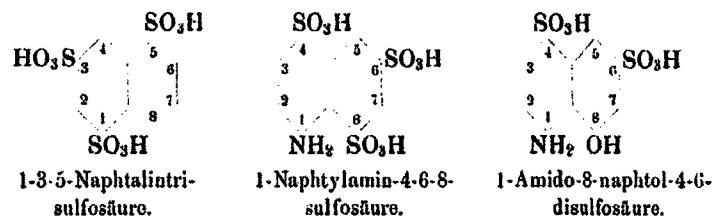
¹⁾ Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden (Springer, Berlin 1899), Bd. I, 728.

²⁾ Vergl. über Farbintensitäten, Annaheim, diese Berichte 9, 1151.

³⁾ Vergl. Griess, diese Berichte 11, 624.

⁴⁾ Aus dem gleichen Grunde ist die Jodzinkstärkeprobe zu verwerfen (vgl. a. Kaemmerer, Zeitschr. f. analyt. Chemie 377), welche z. B. in bakteriologischen Laboratorien leider noch vielfach in Anwendung ist. Nicht nur auf das Vorkommen von Eisenoxyd, sondern auch auf freies Chlor, Ozon und andere Oxydationsmittel ist bei dem heutigen Stande der Abwasserfrage Rücksicht zu nehmen. Bei der Anwendung der Jodstärkeprobe würde gerade ein durch solche Stoffe völlig desinficirtes Wasser verdächtig erscheinen.

geblieben, die 1-8-Amidonaphtol-4-6-disulfosäure zu verwenden, welche aus der kürzlich von mir beschriebenen 1-3-5-Naphtalintrisulfosäure ¹⁾ durch Nitriren, Reduciren und Erhitzen mit Natronlauge gewonnen wird²⁾:



Diese Säure hat die Eigenthümlichkeit, in saurer Lösung sich mit Diazverbindungen sehr glatt zu Monoazfarbstoffen zu koppeln, welche für den vorliegenden Zweck durch ihre Leichtlöslichkeit, ihre aussergewöhnliche Farbstärke und ihre charakteristische Nuance hervorragend geeignet sind. Die Ausführung der Prüfung geschieht in folgender Weise.

50 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit 5 ccm einer salzsauren Sulfanilsäurelösung (2 g krystallisirtes sulfanilsaures Natrium im Liter) versetzt und nach 10 Minuten (in sehr verdünnter Lösung vollzieht sich die Diazotirung nicht momentan) etwa 0.5 g 1-Amido-8-naphtol-4-6-disulfosäure in fester Form (als saures Alkalisalz, in Mischung mit Natriumsulfat³⁾) zugegeben. Es tritt bei Anwesenheit von salpetriger Säure eine leuchtend bordeauxrothe Färbung ein, welche in einer Stunde ihre volle Intensität erreicht. Zur quantitativen Bestimmung vergleicht man nach Verlauf dieser Zeit die erhaltene Färbung in bekannter Weise mit den gleichzeitig hergestellten Controllfärbungen. Zu diesen bedient man sich einer Millionstelnormalnitritlösung, einer Hunderttausendstelnormalnitritlösung und einer Zehntausendstelnormalnitritlösung. Bei genauen Bestimmungen sind diese Lösungen durch Verdünnen von Normalnatriumnitrit mit Wasser frisch zu bereiten, da sich in so dünnen Nitritlösungen bald Mikroorganismen ansiedeln, durch deren Thätigkeit der Gehalt an salpetriger Säure mit der Zeit abnimmt. Aus demselben Grunde findet man beim längeren Aufbewahren der inficirten Wasser eine Abnahme des Salpetrigsäuregehaltes; indessen gab z. B. ein

¹⁾ Diese Berichte 32, 3186.

²⁾ Chemische Industrie 1898, 523; Lehne's Färberzeitung 10, 358.

³⁾ Der Zusatz des Salzes einer mehrbasischen Säure vermindert die Anzahl der Wasserstoffionen in der Lösung und beschleunigt dadurch die Farbstoffbildung.

Brunnenwasser, welches eine schwere Milzbrandepidemie hervorgerufen hatte, noch nach einjähriger Aufbewahrung die beschriebene Farbenreaction sehr stark, sodass man wohl annehmen darf, dass die salpetrige Säure die Lebenszeit der sie erzeugenden Mikroorganismen erheblich überdauert. Dies ist ein wesentlicher Vorzug der chemischen Prüfung vor der bakteriologischen Methode, die wegen der Kurzlebigkeit der anaëroben Bakterien im Wasser nur sehr selten zur tatsächlichen Isolirung von Krankheitserregern aus Trinkwasser geführt hat.

Von den bisher bekannten Proben ist das von Griess ¹⁾ vorgeschlagene Reagens mit α -Naphthylamin, welches durch einen Ministerialerlass vom 31. Juli 1894 in Elsass-Lothringen eingeführt wurde ²⁾, zwar ziemlich empfindlich, aber doch für den vorliegenden Zweck viel weniger geeignet. Zunächst ist schon lästig, dass dieses Reagens sehr schwer farblos zu erhalten ist und sich beim Aufbewahren nicht gut hält. Noch störender ist die Schwerlöslichkeit des gelbrothen Farbstoffes, der namentlich bei der Prüfung harter oder salzhaltiger Wasser in unansehnlichen Flocken ausfällt; dies macht natürlich eine colorimetrische Bestimmung ganz unmöglich. Ohne daher die Verwendbarkeit dieses Reagens zur Prüfung der Schwefelsäure auf Nitrosylschwefelsäure ³⁾, über die ich keine Versuche angestellt habe, in Frage stellen zu wollen, kann ich es für Wasseruntersuchung nicht für scharf und charakteristisch genug erachten. Noch weniger hält das Verfahren von Riegler ⁴⁾ den Vergleich mit der soeben beschriebenen neuen Methode aus; die Naphthionsäure, ebenso wie zahlreiche andere, leicht diazotirbare Substanzen, die ich auch zu meinen Versuchen herangezogen habe, wirkt schon durch ihre Fluorescenz störend. Die Lösungen der 1-Amido-8-naphthol-4.6-disulfosäure fluoresciren unter den angegebenen Bedingungen nicht; durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, werden sie gelb gefärbt. Eine Verwechslung dieser Gelbfärbung mit dem leuchtend bordeauxrothen Farbstoff, auf dessen Bildung die beschriebene Wasserprüfung beruht, ist vollständig ausgeschlossen.

Proben der soeben beschriebenen neuen Reagentien, fertig für die Wasserprüfung zubereitet, werden aus dem Unterrichtslaboratorium

¹⁾ Diese Berichte 12. 427.

²⁾ Jahrbuch der Medicinalverwaltung in Elsass-Lothringen 7, 130.

³⁾ Lunge und Lwoff, Zeitschr. f. angew. Chemie 1894, 348.

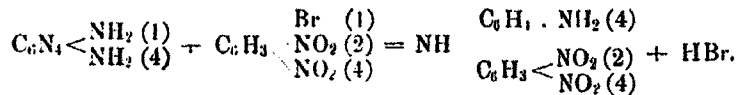
⁴⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 35, 677; 36, 377; Koenig, Untersuchung landwirthschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, zweite Aufl. 1898, 610.

für angewandte Chemie zu Halle a/S., Domplatz 1, an Interessenten bereitwilligst kostenfrei abgegeben¹⁾. An Stelle der Controllösungen mit bekanntem Nitritgehalt kann man sich noch bequemereiner Farbenscala auf Papier zur colorimetrischen Vergleichung bedienen.

27. M. Groneberg: Ueber Benzylidenderivate des Triamino-diphenylamins.

(Eingegangen am 27. December)

Nach den Angaben von Nietzki und Ernst (Ber. 23, 1852) stellte ich aus *p*-Phenylendiamin und Brom-2,4-dinitrobenzol das Aminodinitrodiphenylamin dar.



Dieses reducirte ich mit Zinnchlorür und Salzsäure zu Triaminodiphenylamin und fällte aus der Zinndoppelsatzlösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus.

Zur Darstellung der Benzylidenverbindung verfuhr ich ursprünglich folgendermaassen:

Ich versetzte die Lösung des salzsauren Triaminodiphenylamins mit Natronlauge, schüttelte die durch Oxydation der freien Base sich schnell blau färbende Flüssigkeit mit Aether aus, versetzte die ätherische Lösung mit Benzaldehyd und destillirte den Aether ab. Den Rückstand erhitzte ich eine Stunde im Wasserbade, dann nahm ich ihn mit einem Gemisch von Aether und Chloroform auf und gab etwas Kaliumcarbonat hinzu, um den Aether zu trocknen und etwa vorhandene Benzoesäure zu binden. Nach einigen Stunden wurde die Lösung von Kaliumcarbonat abfiltrirt und in Petroläther gegossen; die Benzylidenverbindung schied sich in gelben Flocken aus.

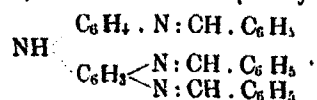
¹⁾ Infolge eines Experimentalvortrags im Bezirksverein Sachsen-Anhalt des Vereins deutscher Chemiker (auf dessen erweiterte Wiedergabe in der Zeitschrift für angewandte Chemie [1900, 33] ich wegen genauerer experimenteller Daten verweise) laufen nun freilich so viele Zuschriften bei mir ein, dass ich fürchte, die Wünsche der HHrn. Collegen von hier aus nicht schnell genug befriedigen zu können, zumal die Reindarstellung grösserer Mengen 1-Amido-8-naphtol 4-G-disulfosäure vorläufig noch einige technische Schwierigkeiten verursacht. Ich habe daher die Verpackung und den Versand der Gratisproben der Firma J. F. Schwarzlose Söhne (Berlin SW., Markgrafenstr. 29) übertragen, welche in bacteriologischen Kreisen bereits durch die Einführung des Loeffler'schen Mäusbacillus bekannt ist. Erdmann.

Noch bequemer und in besserer Ausbeute gewinnt man die Verbindung auf folgende Art:

Man schüttelt die Lösung des salzsauren Triaminodiphenylamins mit Benzaldehyd (3 Mol. Benzaldehyd auf 1 Mol. Base) und neutralisirt dann mit Natronlauge; es bildet sich nun ein dunkelziegelrother Niederschlag. Durch den Zusatz des Benzaldehyds vor dem Neutralisiren mit Natronlauge wird die Blaufärbung des frei werdenden Triaminodiphenylamins vermieden. Nach 24 Stunden treibt man den überschüssigen Benzaldehyd mit Wasserdampf über und filtrirt den Niederschlag ab. Zur Reinigung löst man die getrocknete Benzylidenverbindung in Aether und versetzt mit Petroläther, sie fällt dann in gelben Flocken aus.

Durch die Analyse erwies sich der Körper als ein

Tribenzylidentriaminodiphenylamin,



0.2285 g Subst.: 0.6930 g CO₂, 0.1175 g H₂O. — 0.2040 g Subst.: 0.6180 g CO₂, 0.1060 g H₂O. — 0.1920 g Subst.: 0.0269 g NH₃ = 0.0221 g N (nach Kjeldahl). — 0.2105 g Subst.: 0.0298 g NH₃ = 0.0245 g N (nach Kjeldahl).

C₃₃H₂₆N₄. Ber. C 82.85, H 5.44, N 11.71.

Gef. » 82.71, 82.6, » 5.72, 5.8, » 11.51, 11.64.

Das Tribenzylidentriaminodiphenylamin ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, unlöslich in Wasser; in Säuren löst es sich nicht ohne Zersetzung. Beim Erhitzen schmilzt es unvollkommen zu einem braunen Theer.

Von der Tribenzylidenverbindung habe ich nun durch Einwirkung von Säure unter theilweiser Abspaltung von Benzaldehyd eine neue Base gewonnen.

Erwärmt man die Tribenzylidenverbindung mit ca. 15-procentiger Salzsäure einige Stunden im Wasserbade, so tritt Benzaldehydgeruch auf, ein Theil der Verbindung geht in Lösung, während sich eine theerartige Masse abscheidet, die nicht weiter untersucht wurde. Aus der Lösung entfernte ich den Benzaldehyd durch Ausschütteln mit Aether und versetzte mit Natronlauge; es fiel ein flockiger, weiss-grünlischer Niederschlag aus. Diese Base wurde in folgender Weise gereinigt. Ich löste sie in Alkohol und fällte sie durch Wasser wieder aus, dann führte ich sie in das oxalsaure Salz über und fällte Letzteres aus alkoholischer Lösung durch Aether. Die aus dem Salz durch Natronlauge frei gemachte Base reinigte ich nochmals durch Fällung mit Wasser aus der alkoholischen Lösung. Sie schied sich in weissen Flocken aus, krystallisirt konnte ich sie nicht erhalten. Die Base

sieht getrocknet hellgrau aus, schmilzt bei 122—124° zu einem braunen Syrup, ist leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether, unlöslich in Wasser.

Von verschiedenen Darstellungen der Substanz erhielt ich bei den Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl folgende Zahlen:

0.2297 g Sbst.: 0.03704 g N = 16.13 pCt. N. — 0.2070 g Sbst.: 0.03360 g N = 16.23 pCt. N. — 0.1835 g Sbst.: 0.02966 g N = 16.16 pCt. N. — 0.1919 g Sbst.: 0.03117 g N = 16.24 pCt. N.

Die Kohlenwasserstoffbestimmungen wurden nach Dennstedt ausgeführt.

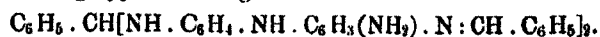
0.1762 g Sbst.: 0.5020 g CO₂, 0.0955 g H₂O. — 0.1845 g Sbst.: 0.5257 g CO₂, 0.0980 g H₂O.

Die erhaltenen Zahlen weisen auf eine Benzylidenverbindung hin, die aus 2 Mol. Triaminodiphenylamin und 3 Mol. Benzaldehyd gebildet ist, man kann sie bezeichnen als ein Sesquibenzylidetriaminodiphenylamin.

C₄₅H₄₀N₆. Ber. C 78.04. H 5.78, N 16.18,
Gef. » 77.75, 77.72, » 6.01, 5.91, » 16.13, 16.23.

Die Anwesenheit von Amidgruppen wird bestätigt durch die Diazotirbarkeit der Base.

Bei der Bindung des einen Benzylidenrestes sind wahrscheinlich zwei Amidgruppen betheiligt — nach Art der Formel



In welcher Stellung sich die Benzylidengruppen befinden, bleibt noch aufzuklären.

Die Salze des Sesquibenzylidetriaminodiphenylamins sind sehr leicht löslich und haben die Neigung zu verschmieren.

Ich stellte das oxalsaure Salz in der vorher genannten Weise dar. Dasselbe wurde nochmals in Alkohol gelöst und mit Aether ausgefällt. Es bildet ein hellgrünes voluminöses Pulver. Bei der Stickstoffbestimmung ergaben 0.1620 g 0.02036 g N = 12.57 pCt. N. Dieser Stickstoffgehalt entspricht einer Verbindung von 1 Mol. Base mit 2 Mol. Oxalsäure, welches Salz 12.84 pCt. Stickstoff enthält.

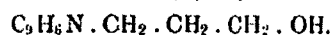
Bremen, im December 1899.

28. Wilhelm Koenigs: Ueber Tetrahydro- α -Chinolypropionsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der k. Akademie der Wissenschaften zu München].

(Eingegangen am 10. Januar.)

Aus dem Condensationsproduct des Chinaldins mit Chloral, $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$, entsteht durch Kochen mit alkalischem Kali die α -Chinolyacrylsäure¹⁾, $C_9H_6N \cdot CH : CH \cdot CO_2H$. Diese Säure haben Einhorn und Sherman²⁾ in die α -Chinolypropionsäure, $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, übergeführt, indem sie dieselbe in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam reducirten, oder, indem sie die salzsaure Lösung der Säure kurze Zeit mit Zinn erwärmten. Bei energischerer und länger andauernder Einwirkung der beiden Reductionsmittel erhielten die genannten Chemiker eine schön krystallisirende Verbindung, für welche sie aus der Analyse und der Gefrierpunktniedrigung ihrer Benzollösung die Formel $C_{12}H_{13}NO$ ableiteten. Diese Substanz trat auch als Nebenproduct bei der Darstellung der α -Chinolypropionsäure auf. Sie besitzt keine sauren und nur mehr sehr schwach basische Eigenschaften, in verdünnten Säuren ist sie sehr schwer löslich. Bei Oxydation mit Permanganat in heisser, verdünnter, schwefelsaurer Lösung soll α -Chinolypropionsäure regenerirt werden. Einhorn und Sherman nehmen an, dass bei der Reduction der letzteren Säure das Carboxyl in die Alkoholgruppe übergeführt werde in ähnlicher Weise, wie dies bei der Reduction der *m*-Oxybenzoesäure oder der Säuren der Zuckergruppe mittels Natriumamalgam in saurer Lösung der Fall ist. Sie betrachten daher ihr Reductionsproduct als α -Chinolypropylalkohol,



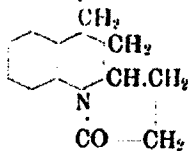
Indessen gelang es ihnen nicht, das Hydroxyl in dieser Verbindung nachzuweisen, welche sich übrigens auch dem Phenylhydrazin gegenüber indifferent verhielt.

Bei Gelegenheit von Versuchen, welche die Darstellung von reinem α -Aethylchinolin aus der α -Chinolypropionsäure bezweckten, erhielt ich ausser dieser Säure ebenfalls die von Einhorn und Sherman beschriebene schöne Verbindung $C_{12}H_{13}NO$. Das Verhalten derselben sowie ihre Entstehung bei energischer Reduction mit Zinn und Salzsäure, wodurch Chinolin ja leicht in die Tetrahydrobase übergeführt

¹⁾ Einhorn und Leukering, Ann. d. Chem. 246, 164: vgl. auch von Miller und Spady, diese Berichte 18, 3402.

²⁾ Einhorn und Sherman, Ann. d. Chem. 287, 26.

wird, machten es mir wahrscheinlich, dass jenes Reductionsproduct das innere Anhydrid der Tetrahydro- α -chinolypropionsäure



sei, welchem ja dieselbe empirische Formel $C_{12}H_{13}NO$ zukommt wie dem Chinolypropylalkohol. So würde sich das Versagen der zum Nachweis von Hydroxyl dienenden Reactionen erklären, sowie die kaum mehr basische Natur der Verbindung $C_{12}H_{13}NO$, während ja die Alkohole der Chinolinreihe oder »Alkine« wie z. B. die Condensationsproducte¹⁾ des Formaldehyds mit Chinaldin: das Monomethylol-, das Dimethylol- und selbst das Trimethylol-Chinaldin noch starke Basen sind. Besitzen doch sogar die Monocarbonsäuren des Chinolins, wie die Chinaldinsäure und α -Chinolypropionsäure, ausser sauren auch noch ausgeprägt basische Eigenschaften.

In Einverständniss mit Hrn. Prof. Einhorn habe ich nun den vermeintlichen α -Chinolypropylalkohol genauer untersucht und dabei die Richtigkeit meiner Vermuthung bestätigt gefunden, dass derselbe das innere Anhydrid der Tetrahydro- α -chinolypropionsäure ist. Ich gewann diese Säure durch Reduction der α -Chinolyacrylsäure mittels Natrium und Alkohol. Das gut krystallisirte Nitrosamin des Reductionsproducts wurde analysirt. Die Tetrahydrosäure ging beim Erwärmen ihrer Lösung in Wasser oder in verdünnten Mineralsäuren über in ihr kaum mehr basisches inneres Anhydrid $C_{12}H_{13}NO$, welches sich als identisch erwies mit dem sogenannten α -Chinolypropylalkohol. Die letztgenannte Verbindung stellte ich nach der Vorschrift von Einhorn und Sherman dar durch Erwärmen von α -Chinolyacrylsäure mit Zinn und Salzsäure. Es gelang mir, den sogen. Chinolypropylalkohol durch langes Kochen mit einer alkoholischen Auflösung von Natrium aufzuspalten zum Natriumsalz einer Säure, welche in ihrem Verhalten, den Eigenschaften des Nitrosamins und der leichten Regenerirung der Verbindung $C_{12}H_{13}NO$ völlig übereinstimmte mit der Tetrahydrochinolypropionsäure. Bemerkenswerth ist die Thatsache, dass, während diese Säure in stark verdünnter, wässriger oder mineralaurer Lösung mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat die für die meisten Tetrahydrochinolin-derivate charakteristische dunkelrothe Färbung resp. Fällung giebt, das innere Anhydrid diese Reaction nicht zeigt. Dagegen beobachtete ich, dass die nach den beiden Methoden dargestellten Präparate des Anhydrids $C_{12}H_{13}NO$, in reiner concentrirter Schwefelsäure gelöst, auf

¹⁾ Koenigs, diese Berichte 32, 293

Zusatz einiger kleiner Körnchen Kaliumbichromat eine intensiv violette Färbung annehmen. Dieselbe Farbreaction dient bekanntlich auch zum Nachweis des Strychnins, ähnliche Färbungen treten aber auch, wie Tafel¹⁾ gezeigt hat, bei manchen Säureamiden ein, wie z. B. beim Acetyl- und Benzoyl-Tetrahydrochinolin, welchen das Anhydrid der Tetrahydro- α -chinolylpropionsäure in seiner Constitution ja sehr nahe steht.

Die α -Chinolylpropionsäure, $C_9H_8N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute, wenn man die α -Chinolylacrylsäure mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure und Phosphor erwärmt in ähnlicher Weise wie das Benzylchinaldin²⁾ aus dem Benzylidenchinaldin erhalten wird.

10 g Chinolylacrylsäure wurden mit 40 ccm Eisessig, 70 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.96 und 2 g amorphem Phosphor 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht und die beim Erkalten auskrystallisirte Salzmasse abgesaugt. Das Filtrat wurde durch Abdestilliren eingeeengt und schliesslich auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, der Trockenrückstand und die vorher ausgeschiedenen Krystalle in verdünnter Salzsäure gelöst und mit frisch gefälltem überschüssigem Chlorsilber geschüttelt. Die vom Jod- und Chlorsilber abfiltrirte Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in Ammoniak gelöst und wiederholt mit Wasser eingedampft. Nachdem kein Ammoniak mehr zu bemerken war, wurde der trockne Rückstand mit kochendem Aceton ausgezogen und die in Lösung gegangene Säure nach Verjagen des Acetons aus Benzol umkrystallisirt. Es resultirten 9.6 g α -Chinolylpropionsäure vom Schmp. 123°.

Uebrigens lässt sich diese Säure auch bequem nach der Vorschrift von Einhorn und Sherman (l. c.) gewinnen durch kurzes Erwärmen mit Zinn und Salzsäure. Statt mit Schwefelwasserstoff fällt man das in Lösung gegangene Zinn zweckmässig mit Soda aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, dampft zur Trockne und stellt aus dem salzsauren Salz, welches man durch Ausziehen mit Alkohol von Kochsalz befreien kann, nach dem oben geschilderten, ebenfalls von Einhorn und Sherman herrührenden Verfahren die freie α -Chinolylpropionsäure dar.

Versuche, durch Abspaltung von Kohlensäure aus dieser Säure das α -Aethylchinolin darzustellen, verliefen in wenig befriedigender Weise.

¹⁾ Tafel, diese Berichte 25, 412.

²⁾ Heymann und Koenigs, diese Berichte 21, 1424.

Zur Gewinnung der

Tetrahydro- α -chinolylpropionsäure, $C_9H_{10}N.CH_2.CH_2.CO_2H$, braucht man nicht erst die α -Chinolylpropionsäure zu bereiten, sondern man geht dabei direct von der α -Chinolylacrylsäure aus, welche am besten mittels Natrium und Alkohol reducirt wird.

5 g α -Chinolylacrylsäure wurden in 500 cem absolutem Alkohol gelöst und in die heisse Lösung 50 g Natrium eingetragen. Nachdem alles Natrium gelöst war, wurden 100 cem Wasser hinzugefügt und unter guter Kühlung das Alkali durch 100 g reiner Schwefelsäure, welche vorher mit 300 cem Wasser verdünnt war, grösstentheils abgestumpft, vom ausgeschiedenen Natriumsulfat abgesaugt, der Weingeist abdestillirt und nach Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Flüssigkeit zur Trockne gedampft. Der gepulverte Salzrückstand wurde mit 80–90-proc. Weingeist ausgekocht, die alkoholische Lösung eingedampft und das Natriumsalz der hydrirten Säure durch Ausziehen mit absolutem Alkohol von geringen Mengen anorganischer Natriumsalze getrennt. Nach Verjagen des Alkohols blieb das tetrahydrochinolylpropionsaure Natrium als gelblich gefärbte, krystallinische Masse zurück, welche bei längerem Liegen an der Luft zerfloss. Dasselbe löst sich sehr leicht in Wasser. Die wässrige Lösung wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, welcher harzige Verunreinigungen aufnahm. Die Salze der Tetrahydro- α -chinolylpropionsäure mit Metalloxyden sind wenig charakteristisch und zeigen wenig Neigung zum Krystallisiren. Das Kupfersalz fällt auf Zusatz von Kupferacetat zur Lösung des Natriumsalzes in hellgrünen, kaum löslichen amorphen Flocken aus. Zersetzt man dieses gut ausgewaschene Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff unter kaltem Wasser, so geht die in Freiheit gesetzte Hydrochinolylpropionsäure beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung in ihr Anhydrid über. Noch leichter erfolgt dieser Uebergang beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren. Aus der concentrirten wässrigen Lösung des Natriumsalzes fiel die Tetrahydrochinolylpropionsäure bei vorsichtigem Zusatz von Essigsäure harzig aus; sie liess sich durch Aether ausziehen, krystallisirte aber beim Verdunsten des Aethers nicht aus. In überschüssigen kalten Säuren löst sie sich. Das Baryum- und Calcium-Salz sind leicht löslich, krystallisiren aber nicht. Die wässrigen oder mineralsauren Lösungen der freien Säure geben, wie schon Eingangs erwähnt, selbst in starker Verdünnung dunkelrothe Färbungen mit Kaliumbichromat oder Eisenchlorid, bei stärkerer Concentration ruft das Chromat eine schmutzig-dunkelrothe Fällung hervor. Ferner ist die Tetrahydrochinolylpropionsäure charakterisirt durch den ausserordentlich leicht erfolgenden Uebergang in ihr Anhydrid und durch die Bildung des schön krystallisirten Nitrosamins. Zur Darstellung dieser beiden

Derivate ist die oben beschriebene Trennung des Natriumsalzes von anderen Salzen nicht notwendig; man kann dazu ebenso gut die nach Abscheidung der Hauptmenge des Natriumsulfats bleibende wässrig-alkalische Lösung benutzen, welche durch Ausschütteln mit Aether gereinigt ist.

Nitrosamin der Tetrahydro- α -chinolylpropionsäure,
 $C_9H_9N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Das Natriumsalz, in Wasser gelöst, wurde mit etwas weniger, als der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und unter Eiskühlung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die ölig ausgeschiedene Nitrososäure wurde sofort in Aether aufgenommen, der gewaschenen ätherischen Lösung durch Soda entzogen, darauf wieder unter guter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit reinem Aether extrahirt. Die ätherische Lösung, mit Wasser gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, schied nach Abdestilliren des grössten Theils des Lösungsmittels das Nitrosamin in Krystallen aus, welche bei 115–116° schmolzen. Dieselben wurden zwei Mal aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt und die so erhaltene, nur mehr sehr schwach gelblich gefärbte Substanz, welche bei 116–117° unter Gasentwicklung schmolz, analysirt.

0.1907 g Subst. (vacuumtrocken): 0.4814 g CO_2 , 0.1060 g H_2O . — 0.2116 g Subst. (bei 100° getrocknet): 24 ccm N (723 mm, 20°).

$C_{12}H_{14}O_3N_2$. Ber. C 61.53, H 5.98, N 11.96.

Gef. » 61.69, » 6.17, » 12.35.

Das Nitrosamin der Tetrahydro- α -chinolylpropionsäure krystallisirt in sehr schönen glänzenden Prismen aus Aether oder Alkohol oder in Täfelchen aus verdünntem Weingeist. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin und in Wasser. Es giebt in intensivster Weise die Liebermann'sche Reaction. Von den Salzen krystallisirt das Calciumsalz am besten — farblose Wäzchen aus concentrirt wässriger Lösung. Weniger gut krystallisirt das Baryumsalz. Die Lösung des Calciumsalzes giebt mit Kupferacetat einen grünlichen flockigen Niederschlag, mit Silbernitrat eine weisse flockige Fällung, die sich beim Erwärmen rasch schwärzt.

Das nur sehr schwach basische Nitrosamin löst sich in kalter, concentrirter, wässriger oder alkoholischer Salzsäure mit intensiv rother Farbe, indem wahrscheinlich die Nitrosogruppe an das p -Kohlenstoffatom des Benzolkerns wandert¹⁾. Die Bildung einer in Soda unlöslichen Verbindung (Anhydrid der p -Nitrosotetrahydro-säure) findet indessen in der Kälte kaum statt. Das Nitrosamin ist auch gegen

¹⁾ Vergl. die Umlagerung des Nitrosamins des Tetrahydrochinolins O. Fischer und Hepp, diese Berichte 20, 1251.

verdünnte Mineralsäuren beim Erwärmen sehr empfindlich, indem rasch Rothfärbung eintritt. Als 0.2 g Nitrosamin mit 2 cem concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) und 1 g Zinn im Wasserbade erwärmt wurden, erfolgte sehr rasch Entfärbung der anfangs roth gefärbten Lösung. Nach 12-stündigem Erwärmen liess sich die Bildung von etwa 0.05 g Anhydrid der Tetrahydrochinolypropionsäure constatiren, welches, aus Ligroin umkrystallisirt, bei 114–115° schmolz. Eine sehr geringe Menge dieses Anhydrids entstand auch, als 0.1 g Nitrosamin 1/2 Stunde lang auf 115–120° erwärmt wurde, bis die Gasentwicklung der dunkel gefärbten Schmelze nachliess. Die Hauptmenge des Productes war aber noch in kalter Soda löslich.

Das Anhydrid

der Tetrahydro- α -chinolypropionsäure, $C_{12}H_{13}ON$,

entsteht sehr leicht, wenn man die alkalische Lösung der Tetrahydrochinolypropionsäure, welche durch Reduction der α -Chinolyacrylsäure mittels Natrium und Alkohol gewonnen wird, mit überschüssiger Salzsäure erwärmt. Die Ausscheidung des Anhydrids erfolgt sehr rasch; zur Vervollständigung der Reaction erwärmt man einige Stunden im Wasserbade. Das in Form eines dunklen Oels ausgeschiedene Anhydrid erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Es wurde durch Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt. Dasselbe wurde so in farblosen Nadelchen vom Schmp. 115–116° erhalten. In Alkalien, Soda und verdünnten Säuren ist es kaum löslich. Zur Analyse wurde das Anhydrid zweimal aus Ligroin umkrystallisirt, wodurch sich der Schmelzpunkt übrigens nicht änderte, und dann bei 100° getrocknet.

0.1906 g Subst.: 0.5373 g CO_2 , 0.1228 g H_2O .

$C_{12}H_{13}ON$. Ber. C 77.00, H 6.95.

Gef. » 76.88, » 7.13.

Zum Vergleich wurde der sogenannte Chinolypropylalkohol, $C_{12}H_{13}ON$, nach der Vorschrift von Einhorn und Sherman dargestellt durch Reduction von α -Chinolyacrylsäure mit Zinn und Salzsäure. Die Ausbeute an reinem Reductionsproduct betrug nur 30 pCt. vom Ausgangsmaterial, etwa die Hälfte der von den genannten Chemikern erhaltenen Ausbeute, deren sonstige Angaben wir bestätigt fanden. Ein beträchtlicher Theil der Acrylsäure war nur bis zur Chinolypropionsäure reducirt worden. In Zusammensetzung, Schmelzpunkt, Verhalten gegen Lösungsmittel, Indifferenz gegen Säuren und Alkalien, Violetfärbung der Lösung in concentrirter Schwefelsäure bei Zusatz von etwas gepulvertem Kaliumbichromat zeigte sich völlige Uebereinstimmung zwischen dem Anhydrid der Tetrahydro- α -chinolypropionsäure und dem Chinolypropylalkohol von Einhorn und Sherman.

Da die letztgenannte Verbindung durch Kochen mit Alkalilauge oder Barytwasser nur sehr schwer aufgespalten wird, so wurde 1 g derselben mit der Auflösung von 1 g Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol 24 Stunden lang unter Rückfluss gekocht, darauf der Alkohol verjagt, mit Wasser versetzt und die wässrige alkalische Lösung wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, welcher ausser harzigen Verunreinigungen noch 0.2—0.3 g unveränderten Chinolypropylalkohols aufnahm. Eine Probe der stark verdünnten, wässrigen, alkalischen Lösung, mit kalter verdünnter Schwefelsäure angesäuert, zeigte die für Tetrahydrochinolinderivate charakteristische Dunkelrothfärbung mit Eisenchlorid und mit Kaliumbichromat. Eine andere Probe derselben Lösung regenerirte, mit überschüssiger Salzsäure erwärmt, die ursprüngliche Verbindung $C_{12}H_{13}NO$, welche aus Ligroin umkrystallisirt und durch den Schmelzpunkt identificirt wurde. Die Hauptmenge der alkalischen Lösung des Aufspaltungsproductes wurde mittels Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung in das Nitrosamin übergeführt, welches in der oben geschilderten Weise gereinigt wurde. Dasselbe gab sehr schön die Liebermann'sche Reaction und stimmte in Schmelzpunkt, Verhalten und Aussehen des Calciumsalzes vollständig überein mit dem Nitrosamin der Tetrahydro- α -chinolypropionsäure. Es wurden etwa 0.3 g reines Nitrosamin erhalten. Durch das lange Kochen mit Natriumäthylat und Alkohol ist also der vermeintliche, nach Einhorn dargestellte α -Chinolypropylalkohol zum grössten Theile aufgespalten worden zum Natriumsalz der Tetrahydro- α -chinolypropionsäure. Das Anhydrid dieser Säure ist also unzweifelhaft identisch mit dem sogenannten Chinolypropylalkohol von Einhorn und Sherman.

Zur Darstellung des Tetrahydrochinolypropionsäureanhydrids ist die Reduction der α -Chinolyacrylsäure mit Natrium und Alkohol derjenigen mit Zinn und Salzsäure vorzuziehen, weil dieselbe bessere Ausbeute liefert. Es wurde auch die Reduction der Acrylsäure mittels Natriumamalgam und Wasser versucht, welche auch schon von Einhorn und Sherman ausgeführt wurde. 1 g α -Chinolyacrylsäure wurde in etwa 200 ccm stark verdünnter Sodalösung aufgenommen und bei gewöhnlicher Temperatur allmählich mit 36 g dreiprocentigem Natriumamalgam versetzt, welches nur sehr träge einwirkte. Nach vier Tagen wurde von dem Quecksilber resp. von noch immer nicht völlig zersetztem Natriumamalgam abgegossen und die alkalische Lösung mit Aether ausgeschüttelt, welcher keine Spur der Verbindung $C_{12}H_{13}NO$ aufnahm. Diese letztere, das Anhydrid der entstandenen Tetrahydro- α -chinolypropionsäure, bildet sich erst beim Erwärmen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung. Die Ausbeute an Anhydrid betrug etwa 0.6 g. Die zunächst erfolgende Bildung der Tetrahydrochinolypropionsäure

liess sich auch durch die Reaction der kalt angesäuerten Lösung mit Eisenchlorid und Kaliumbichromat nachweisen.

Einhorn und Sherman haben ihren Chinolylalkohol in heisser, sehr stark verdünnter Schwefelsäure mit dem Sechsfachen der für die Bildung von Chinolylpropionsäure berechneten Menge Kaliumpermanganat oxydirt und haben dabei diese Säure in einer Ausbeute von vierzig Procent der Theorie erhalten. Da im Allgemeinen hydrirte Chinolin- und Pyridin-Derivate durch Permanganat in tiefgreifender Weise — unter Sprengung des hydrirten Pyridinringes — oxydirt werden, so haben wir diesen Versuch genau nach der Vorschrift der genannten Forscher wiederholt mit einem Präparat, welches wir durch Ausziehen mit kalter Sodalösung von etwa beigemengter Chinolylpropionsäure befreit und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Lithon gereinigt hatten. Wir erhielten hierbei allerdings etwas α -Chinolylpropionsäure, deren Menge aber weniger als 5 pCt. betrug.

Das Anhydrid der Tetrahydrochinolylpropionsäure wird durch Natriumamalgam in verdünnt alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht reducirt; eine Probe desselben konnte nach dreibis vier-tägigem Stehen fast ganz unverändert wiedergewonnen werden. Dagegen wird das Anhydrid durch Kochen mit Alkohol und Natrium reducirt. Ueber die hierbei entstehenden Producte hoffe ich demnächst berichten zu können.

Ein besonderes Interesse scheint mir das Anhydrid der Tetrahydro- α -chinolylpropionsäure zu verdienen wegen seiner möglicher Weise sehr nahen Beziehungen zum Strychnin, mit welchem es ja auch die charakteristische Farbreaction theilt. Aus J. Tafel's¹⁾ schönen Untersuchungen geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass das Strychnin einen Tetrahydrochinolinrest enthält, dessen Imidowasserstoff durch ein Säureradical vertreten ist. Noch leichter als das Anhydrid, $C_{12}H_{13}NO$, wird das Strychnin durch Alkali unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser aufgespalten. Bei zwölfstündigem Erwärmen von 10 Theilen Strychnin mit einer Lösung von 1 Theil Natrium in 10 Theilen absolutem Alkohol auf 50—55° geht dasselbe zum Theil über in das Natriumsalz der Strychninsäure, welche 1 Mol. Wasser mehr enthält als das Strychnin. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren spaltet diese Säure genau so wie die Tetrahydro- α -chinolylpropionsäure ein Molekül Wasser ab und regenerirt die ursprüngliche Verbindung, das Strychnin. Die Strychninsäure gleicht auch darin der Hydrochinolylpropionsäure, dass sie, wie Tafel angiebt, in kalter schwefelsaurer Lösung mit Kaliumbichromat eine braunrothe Fär-

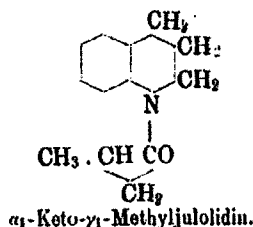
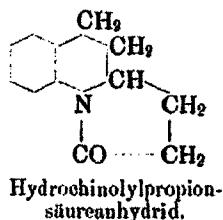
¹⁾ Tafel, Ann. d. Chem. 264, 33; 268, 229; 301, 285; ferner diese Berichte 26, 333.

bung resp. Fällung giebt ähnlich wie das Tetrahydrochinolin. Ferner habe ich mich davon überzeugt, dass die verdünnte wässrige Lösung der nach Tafel's Vorschrift dargestellten Strychninsäure auf Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorid eine ähnliche, intensiv dunkelrothe Farbe annimmt wie salzsaures Tetrahydrochinolin, welche auch bei nachherigem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht verschwindet. Fügt man zur wässrigen kalten Lösung der Strychninsäure oder des salzsauren Tetrahydrochinolins zuerst ziemlich viel verdünnte Schwefelsäure und nachher erst Eisenchlorid hinzu, so tritt die Färbung erst allmählich und bedeutend weniger intensiv auf. Dabei ist zu bemerken, dass die verdünnten wässrigen Lösungen der Strychninsalze ebenso wenig wie die des Anhydrids, $C_{12}H_{13}NO$, mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat Farbreactionen geben. Die Strychninsäure giebt ebenso wie die Tetrahydro- α -chinolypropionsäure ein Nitrosamin, ist also ebenso wie diese, eine Imidosäure.

Aus der Analogie des Verhaltens einiger am Stickstoff methylierter Derivate der Strychnin- und Isostrychnin-Säure mit dem des *N*-Methyl-Tetrahydrochinolins und *N*-Methyl-Dihydrindols schliesst Tafel auf das Vorhandensein eines derartigen Rings in jenen Strychninderivaten. Im Strychnin selbst müsste dann ein Tetrahydrochinolin- oder Dihydroindol-Rest vorhanden sein, dessen Imidowasserstoff durch eine Gruppe COR vertreten ist. Nach der oben ausgeführten Parallele zwischen dem Strychnin und dem Tetrahydro- α -chinolypropionsäureanhydrid wäre es also sehr wohl möglich, dass in jenem Alkaloid der Rest dieses Anhydrids enthalten ist. Es lag daher nahe, die physiologische Wirkung der Verbindung $C_{12}H_{13}NO$ zu prüfen. Herr cand. med. Hans von Baeyer hatte die Liebenswürdigkeit, eine Suspension dieser Verbindung in Wasser einem Frosch zu injiciren. Diese Injection rief aber durchaus keine bemerkenswerthe Wirkung hervor, vielleicht in Folge der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit der Verbindung in Wasser.

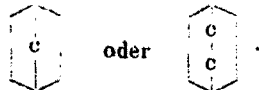
Das Anhydrid der Tetrahydro- α -chinolypropionsäure stellt eine Combination eines Tetrahydrochinolin- mit einem Pyrrolidon-Rest dar. Ueber die physiologische Wirkung des Pyrrolidons habe ich keine Angaben finden können. Das Piperidon ist nach Schotten¹⁾ in seiner Wirkung ähnlich dem Strychnin, nur bedeutend weniger giftig. Im α -Keto- γ -Methyljulolidin von Reissert²⁾ liegt eine Combination des Tetrahydrochinolins mit einem Piperidonrest vor, welcher allerdings zwei Wasserstoffatome zu wenig enthält. In seiner Constitution zeigt das Anhydrid der Tetrahydro- α -chinolypropionsäure eine gewisse Aehnlichkeit mit diesem Julolderivat, wie ein Blick auf die Formeln erkennen lässt:

¹⁾ Schotten, diese Berichte 21, 2244. ²⁾ Reissert ib. 25, 108.



Wie das Julolderivat physiologisch wirkt und ob sich dasselbe durch Alkali ebenso aufspalten¹⁾ lässt zu einer Tetrahydrochinolyl-Buttersäure wie jenes Anhydrid $C_{12}H_{13}NO$ und wie Strychnin, darüber ist meines Wissens bisher nichts bekannt. Auf die Beziehungen des Strychnins zu den Julolderivaten hat übrigens schon Tafel²⁾ hingewiesen.

Aber auch abgesehen von einer etwaigen Beziehung zum Strychnin erscheint mir die Beantwortung der Frage von Interesse: Welche Carbonsäuren mit hydrirtem Pyridin- oder Pyrrol-Ring sind fähig, innere Anhydride (Lactone) nach Art der Tetrahydro- α -chinolylpropion- säure zu bilden, und in welcher Weise ist diese Fähigkeit bedingt durch die Länge der carboxylhaltigen Seitenkette und deren relative Stellung zur Imidogruppe? Eine besondere Beachtung verdienen hierbei diejenigen Säuren, welche eine γ -ständige, carboxylhaltige Seitenkette enthalten, weil man aus dem Verhalten derselben und speciell aus der Fähigkeit oder Unfähigkeit, ein monomolekulares Anhydrid oder Lacton zu bilden, Schlüsse ziehen kann auf die Constitution zweier wichtiger Oxydationsproducte der China-Alkaloide, des Merochinens und der Cincholoiponsäure, wovon letzterer die Constitution einer γ -Homocinchomeronsäure, $C_8H_9N < \begin{matrix} CH_2 \cdot CO_2H(\gamma) \\ CO_2H \end{matrix}$, zu- geschrieben wird. In der zweiten Hälfte der Chinabasen nehmen von Miller und Rhode eine p -Brücke von 1 oder 2 Kohlenstoff-Atomen an zwischen dem Stickstoff eines Piperidinrestes und dem γ -Kohlenstoff-Atom



Ich will daher abwarten, ob sich auf dem beim Chinaldin eingeschlagenen Wege, ausgehend von γ -Methylchinolin und γ -Picolin, die Synthese derartiger Ringsysteme mit p -Brücke zwischen Stickstoff-

¹⁾ Tafel, Ann. d. Chem. 801, S. 294 und 295 Anmerkung.

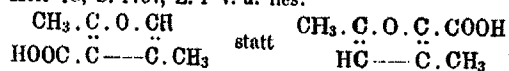
²⁾ Eine derartige Aufspaltung ist wenig wahrscheinlich, da sich ja auch das Hydrocarbostyryl nicht aufspalten lässt. Ein α -Ketojulolidinrest dürfte demnach wohl kaum im Strychnin anzunehmen sein.

und γ -Kohlenstoffatom ausführen lässt. Es sei erwähnt, dass die γ -Tetrahydrochinolincarbonsäure, die Tetrahydrocinchoninsäure von Weidel, weder bei längerem Kochen mit concentrirter Salzsäure noch mit Bromwasserstoffsäure in ein inneres Anhydrid übergeht, und ebensowenig Neigung zur Bildung eines Lactams oder Lactims scheinen nach den bisherigen Angaben die γ -Piperidincarbonsäure und die γ -Hexahydrocinchomeronsäure zu besitzen. Ich bin mit Versuchen beschäftigt, zu prüfen, ob die Homologen dieser Säuren, welche eine oder zwei Methylengruppen zwischen dem γ -Kohlenstoff-Atom und dem Carboxyl enthalten, fähig sind, Lactame zu bilden. Zunächst habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. cand. chem. Alfred Müller aus dem Condensationsproduct des Chlorals mit Lepidin die γ -Chinolylacrylsäure dargestellt und diese Säure mittels Natrium und Alkohol reducirt. Das Reductionsproduct zeigte zwar die Reactionen eines Tetrahydrochinolinderivats, indessen ging dasselbe bei längerem Erwärmen mit Salzsäure nicht in eine dem Anhydrid der Tetrahydro- α -chinolypropionsäure ähnliche Verbindung über. Nach diesem vorläufigen Versuch scheint also die isomere γ -Säure keine Neigung zur Bildung eines isomeren Anhydrids zu besitzen. Wir haben jetzt die Darstellung der γ -Chinolyl- α -milchsäure, des γ -Chinolylacetaldehydes und der γ -Chinolylessigsäure, $C_9H_9N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, in Angriff genommen, in der Absicht, das Tetrahydroderivat dieser letzteren Säure auf die Fähigkeit der Lactambildung zu prüfen.

Hrn. Karl Bernhart sage ich besten Dank für die vortreffliche Unterstützung bei den oben beschriebenen Versuchen.

Berichtigungen.

Jahrg. 32, Heft 10, S. 1767, Z. 1 v. u. lies:



Jahrg. 32, Heft 18, S. 3546, Z. 18 v. u. lies: »Quecksilbermethylnitrat« statt »Quecksilbernitrat«.

Sitzung vom 22. Januar 1900.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass die chemische Gesellschaft von Neuem einen schmerzlichen Verlust durch das Hinscheiden eines ihrer Mitglieder und Mitbegründer erlitten hat. Der Direktor der Kgl. Bergakademie zu Berlin, Hr. Geheimer Oberbergrath

DR. HAUCHECORNE

ist am 15. d. M. aus einem thaten- und erfolgreichen Leben geschieden. Hauchecorne's besondere Verdienste liegen auf dem Gebiete des Bergbaus und der Geologie, in seinem hervorragenden Antheil an der Begründung und langjährigen Leitung der Bergakademie und der Geologischen Landesanstalt. Unsere Gesellschaft hatte seinem freundlichen Entgegenkommen ihre erste Unterkunftsstätte in den früheren Räumen der Bergakademie, während der Jahre 1868 und 1869 bis zur Fertigstellung des Universitätslaboratoriums, zu danken.

Ferner macht der Vorsitzende von dem Ableben zweier hervorragender Fachgenossen Mitteilung, obwohl sie nicht, bzw. nur der Eine von ihnen vorübergehend, zu den Mitgliedern der deutschen chemischen Gesellschaft gehörten. In Christiania starb am 13. Januar d. J. der Professor an der dortigen Universität

DR. PETER WAAGE,

namentlich bekannt durch seine hervorragenden, gemeinsam mit C. M. Guldberg ausgeführten »Studien zur chemischen Affinität«.

In Amsterdam starb ab am 7. Januar d. J.

PROFESSOR DR. JAN WILLEM GUNNING.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstandssitzung vom 8. Januar 1900.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet:

- Erl. Immerwahr, C., Breslau;
- Hr. Goldschmidt, F., Breslau;
- › Czamanski, W., } Freiburg;
- › Winkler, }
- › Bengough, J. W., Wien;

- Hr. Heymann, M., }
 » Schäffer, H., } Mülhausen;
 » Ettlenger, F., }
 » Buhlmann, O., } München;
 » Hollander, K., }
 » Dohrn, Prof. Dr., Neapel;
 » Byk, A., Berlin;
 » Hoffmann, H., Greifswald;
 » Avery, S., Moskow;
 » Dreyfuss, W. E., München;
 » Hoffmann, J., }
 » Lindenbaum, S., } Charlottenburg;
 » Flatow, L., }
 » Phalen, C., Socorro;
 » Oppenheimer, Dr. C., Erlangen;
 » Deinhardt, A., Greifswald;
 » Solonina, A., St. Petersburg;
 » Bolser, C. E., }
 » Althoff, E., } Göttingen;
 » Hauers, R., }
 » Meyer, J., }
 » Bengen, M. F., }
 » Lüdde, Dr. H., Weimar;
 » Melsbach, H., Heidelberg;
 » Weihmann, W., Leipzig;
 » Weiss, G., München;
 » Lee, W., Passaic;
 » Wray, E., Manchester;
 » Jacobi, R., }
 » Cohn, R., } Berlin;
 » Stellmann, W., }
 » Stonborough, }
 » Berliner, E., }
 » Knüpfer, Dr., } Neu-Babelsberg;
 » Toussaint, Dr., }
 » Jones, Dr. L. C., Syracuse;
 » Potter, J. van Loon, Groningen;
 » Drechsler, W., Berlin;
 » Jacobi, Dr. S., Köln.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn. :
 Fraenckel, Felix, Berlin W., Tauentzienstr. 22 (durch
 H. Landolt und A. Westphal);
 Leonhardt, Ernst, Mühlheim a. M. (durch F. Hall-
 garten und F. Bender);

- Ischewsky, Wassily, Kiew, Chem. Lab. d. Polytechn.
(durch N. J. Demjanoff und M. Konowaloff);
- Biddl, Dr. Henry C., University, } Chicago (durch J. N
Mac Kee, Ralph, 5724 Drexel Av., } Nef u. F. Lengfeld)
- Wasserzug, Delmar, St. Ludwig i. E. } (durch
Metz, Gustav, Oberer Kleinweg 93, Basel } R. Nietzki
Silberberg, Maximilian, Hebelstr. 73, Basel } und
von Nembrinski, Kas., Petersgr. 64, Basel } H. Rupe);
- Happe, Gustav,
- Jahn, Stephan, }
Krüger, Gerhardt, } München, Arcisstr. 1
Stockhausen, Ferdinand, } (durch J. Thiele und
Sulzberber, Nathanael, } W. Königs);
- Wieland, Heinrich,
- Sand, Julius, München, Schöpfungstr. 20, III (durch K. A.
Hofmann und V. Kohlschütter);
- Schmidt, Dr. R., Holzminden a. W. (durch P. Jacobson
und J. Marwedel);
- Collmann, F., Göttingen (durch O. Wallach und W.
Manchot);
- Schapiro, Dr. Benjamin, Königsberg (durch W. Lossen
und R. Blochmann);
- Reichert, F., }
Köppen, A., }
Stark, O., } Strassburg i. E., Chem. Inst., Goethestr.
Gierig, E., } (durch K. Fittig und W. Köhl);
Weiss, M., }
Scheen, O., }
Lenz, Fritz, }
- Jacobi, Konstantin, Ziegelmühlenweg 16, Jena
Fecht, Hermann, Chem. Lab., (durch
Treff, Walter, Fürstengraben 11, P. Duden
Billmann, Adolf, Lutherstr. 59, und
Heyl, Fritz, Chem. Lab., P. Rabe);
- Rümpfer, Dr. A., Breslau, Matthiasstr. 94 (durch E. von
Lippmann und P. Jacobson);
- Ratner, Charles, Moerbeke (Waas), Belgien (durch
E. Bourgeois und P. Jacobson);
- Natho, Ernst, Grassistr. 12 pt., } Leipzig (durch M. Sieg-
Schloss, Hans, Albertstr. 10, } fried und R. Krüger);
- Scherpe, Dr. H., Apotheker und Nahrungsmittelchemiker,
Zürich, Römerschloss, Asylstr. 70 (durch E. Schmidt
und P. Fritsch);

- Christensen, Prof. Dr. Odin T., Kgl. Landwirthschaftliche Hochschule, Kopenhagen, Bülowsweg 11 (durch S. L. Sörensen und S. M. Jörgensen);
 Stein, Victor, Berlin NW., Schiffdauerdamm 16 (durch O. Ruff und R. Pschorr);
 Castendyck, Carl, Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität (durch C. Friedheim und J. Mai).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. III. Aufl. Lfrg. 104—105 (Schluss). Hamburg, Leipzig 1899.
 773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Hrgbn. v. F. B. Ahrens. IV. Bd., Heft 11—12: Julius Schmidt, über die Halogenalkylate und quaternären Ammoniumbasen. V. Bd., Heft 1: J. H. van't Hoff, Ueber die Theorie der Lösungen. Stuttgart 1900.
 974. Richter, M. M. Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. Lfrg. 36. Hamburg, Leipzig 1900.
 991. Dieterich, K. Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze. Berlin 1900.
 992. Henderson, G. G. und M. A. Parker, An introduction to analytical chemistry. London 1899.
 993. Krafft, F. Kurzes Lehrbuch der Chemie. Anorganische Chemie. 4. Aufl. Leipzig, Wien. 1900.
 994. Charabot, Eugène. Les parfums artificiels. Paris 1900.

Der Vorsitzende:
 C. Liebermann.

Der Schriftführer:
 W. Will.

Auszug aus dem
 Protocoll der Vorstands-Sitzung
 vom 8. Januar 1900.

Anwesend die HH. Vorstandsmitglieder: C. Liebermann, E. Buchner, S. Gabriel, W. Haarmann, J. H. van't Hoff, G. Kraemer, H. Landolt, F. Mylius, A. Pinner, H. Wichelhaus, W. Will, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

3. Der Vorstand cooptirt als einheimisches Ausschuss-Mitglied für das Jahr 1900 Hrn. Th. Diehl an Stelle von Hrn. E. Buchner, welcher in der General-Versammlung vom 15. December 1899 zum stellvertretenden Schriftführer gewählt worden ist.

5. Zu Mitgliedern der Publications-Commission werden die HH. H. Landolt, C. Liebermann, H. Wichelhaus und W. Will, zum Vorstands-Delegierten für die Angelegenheiten der Redaction der »Berichte« Hr. A. Pinner für das Jahr 1900 gewählt.

6. Pro 1900 werden
 für den Gehülfen der Redaction des Handbuchs
 der organischen Chemie M. 2100
 für den Gehülfen der Redaction der »Berichte« » 1500
 » » » des Schatzmeisters » 1500
 » » » der Geschäftsstelle » 1200
 bewilligt. Die Remunerationen sind vierteljährlich pränumerando zu zahlen.

8. Zur Ergänzung von Lücken der Bibliothek werden dem Bibliothekar pro 1900 wiederum M. 300 zur Verfügung gestellt.

13. Hr. Siermann hat in der Sitzung der Gesellschaft vom 8. Januar 1900 in Anregung gebracht, dass über Todesfälle, welche im Kreise der Berliner Mitglieder eintreten, seitens der Geschäftsstelle den Berliner Mitgliedern Nachrichten zugehen sollen. Der Vorstand hält es nicht für angezeigt, dieser Anregung Folge zu geben.

Der Vorsitzende:
 C. Liebermann.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Mittheilungen.

29. Hans Rupe und Hans Labhardt: Eine neue Synthese von Phenyloxytriazolen.

(Eingeg. am 3. Januar; mitgetheilt in der Sitzung am 8. Januar von Hrn. R. Stelzner.)

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war ursprünglich, das Amid der α -Phenylhydrazidoameisensäure darzustellen, deren Ester vor einiger Zeit von uns beschrieben wurde¹⁾. Dieses Amid hätte das noch unbekannte Isomere des Phenylsemicarbazids, das

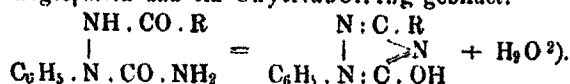
β -Phenylsemicarbazid: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$
 $\quad \quad \quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \quad \quad \text{NH}_2$, vorgestellt. Aber

der Versuch, im Phenylhydrazidoameisensäureester selbst den Alkoholrest durch die Gruppe NH_2 zu ersetzen, gelang ebensowenig, wie

¹⁾ Diese Berichte 32, 10.

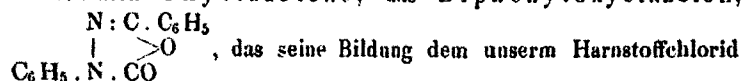
mit den acidylirten Derivaten desselben, das ganze Carboxäthyl würde jedesmal abgespalten¹⁾).

Wir liessen deswegen auf β -Acidylphenylhydrazine Harnstoffchlorid einwirken; auf diesem Wege wird nun allerdings die Gruppe CO.NH_2 in das Phenylhydrazin eingeführt, aber die Reaction bleibt hierbei nicht stehen, sondern es wird sogleich noch ein Molekül Wasser abgespalten und ein Oxytriazolring gebildet:



Wir gelangten damit zu einer ganz allgemeinen Methode zur Darstellung von 1-Phenyl-5-oxytriazolverbindungen. Aber wir lernten sehr bald einen Fall kennen, wo dieselbe gänzlich versagt, wenn nämlich R ein rein aromatischer Rest ist, z. B. wenn β -Benzoylphenylhydrazin zur Anwendung gelangt, so findet ein solcher Ringschluss nicht statt, ja das Harnstoffchlorid wirkt überhaupt nicht ein. Diese Thatsache dürfte wohl nicht anders zu erklären sein, als durch die Annahme, dass hier eine Art von sterischer Hinderung vorliegt, bedingt durch die räumliche Ausdehnung des Phenylrestes. Es dürfte diese Anschauung darin eine Stütze finden, dass, sowie statt eines rein aromatischen Säureradicals, ein solches einer aromatisch substituirtten Fettsäure in das Phenylhydrazin eingetreten ist, also beispielsweise das der Phenyllessigsäure, der Ringschluss anstandslos sich vollzieht, ebenso gut wie beim Formyl- oder Acetyl-Phenylhydrazin³⁾.

Während Harnstoffchlorid demnach auf Benzoylphenylhydrazin garnicht einwirkte, entstand bei diesem Versuche eines jener von Freund zuerst entdeckten, von M. Busch in neuester Zeit⁴⁾ weiter untersuchten Oxybiazolon, das Diphenyloxybiazolon,



¹⁾ Auch M. Busch ist es nicht gelungen, mit dem von ihm dargestellten Chloride des Phenylhydrazin- α -dicarbonsäuremonoäthylesters (Journ. für prakt. Chem. 60, 25) das Amid darzustellen (freundliche Privatmittheilung). Substituirtte Derivate dieses Amides lassen sich dagegen mit Dialkyl- oder Diphenyl-Harnstoffchloriden erhalten (vgl. die folgende Abhandlung).

²⁾ Widmann (diese Berichte 26, 2612) konnte aus der Verbindung NH.CO.NH_2 kein Wasser abspalten und daraus zu einem 1-Phenyl-3-oxytriazol gelangen, wahrscheinlich weil in diesem Falle eine die Condensation ermöglichende desmotrope Form nicht entstehen kann.

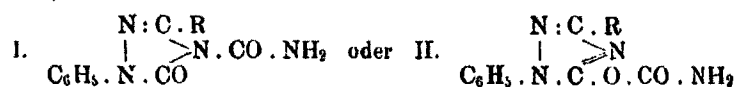
³⁾ Arbeiten zur weiteren Verfolgung solcher Fälle von sterischer Hinderung sind im Gange.

⁴⁾ loc. cit.

stets beigemengten Chlorkohlenoxyd verdankt. So also konnte ein Ring sich bilden, aber es ist ein Sauerstoffatom, das in diesem Falle den Ringschluss bewerkstelligt, und wenn wir auch im Allgemeinen über diese Dinge noch sehr wenig wissen, so darf doch wohl angenommen werden, dass das Sauerstoffatom weniger Raum beansprucht, als dasjenige des Stickstoffs.

Bei den durch aliphatische Säuren substituirten Phenylhydrazinen ist das erste Einwirkungsproduct des Harnstoffchlorids nicht das entsprechende Phenyl-oxytriazol, sondern ein Derivat desselben mit der Gruppe $\text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Wenn auch beim einfachen (aus Formylphenylhydrazin entstehenden) 1-Phenyl-5-oxytriazol ein solches zwar nicht im reinen Zustande isolirt, sein Vorhandensein im Reactionsproducte aber nachgewiesen werden konnte, so sind diese primär entstehenden Derivate beim 1-Phenyl-3-methyl- und -äthyl-5-oxytriazol wohl charakterisirt, gut krystallisirende Verbindungen.

Ueber ihre Constitution sich jetzt schon bestimmt auszusprechen, dürfte schwierig sein, doch scheinen alle uns bisher bekannten Reactionen zu beweisen, dass bei diesen Phenyl-oxytriazolen die Existenz verschiedener desmotroper Formen wahrscheinlich ist. Jene Körper können entweder die Constitution:



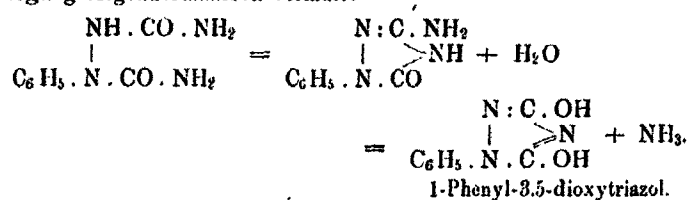
haben, sind also entweder Harnstoffderivate oder Urethane. Sie spalten die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{NH}_2$ äusserst leicht beim Behandeln mit Alkalicarbonaten, ja schon beim Kochen mit Wasser, ab; die daraus gebildeten Oxytriazole lassen sich aber nicht mehr durch Behandeln mit Harnstoffchlorid in jene Verbindungen überführen, was, wenn man den stark sauren Charakter der Oxytriazole berücksichtigt, wohl zu verstehen ist¹⁾. Vielleicht ist die Annahme die richtigste, dass zunächst Körper von der Formel I entstehen, nach der Abspaltung von $\text{CO} \cdot \text{NH}_2$ findet dann die tautomere Umlagerung in die Enolform des Phenyl-oxytriazols statt. Für diese letztere nehmen wir, in Uebereinstimmung mit anderen Chemikern, die Oxyform an, obwohl nicht verhehlt werden kann, dass die Reactionen, welche zur Erkennung der desmotropen Formen in der Reihe dieser Ringe führen, noch recht mangelhaft sind.

Das Phenyl-oxytriazol liefert ein Monoacetylderivat, das schon beim Kochen mit Alkohol den Acetylrest verliert, woraus man einen Beweis für die »Enolformel« ableiten könnte; im Uebrigen haben

¹⁾ Ist in R ein Benzolrest enthalten, so entstehen solche Harnstoff- oder Urethan-Abkömmlinge nicht — wohl wegen der stark sauren Eigenschaften des Ringes.

wir uns mit dem Studium dieser Reactionen nicht weiter abgegeben, da kürzlich von Gerolamo Cane¹⁾ ähnliche Untersuchungen in der Urazolreihe veröffentlicht worden sind.

Bei der Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Phenylsemicarbazid entsteht das schon von Pinner²⁾ vor längerer Zeit dargestellte 1-Phenyl-3,5-dioxytriazol. Wir nehmen an — das primäre Reactionsproduct konnte nicht isolirt werden, sondern nur die Zeretzungsproducte desselben mit Säuren oder Alkalien — dass dieser Vorgang folgendermaassen verläuft:



Experimenteller Theil.

Carbaminsäurechlorid und β -Acidylphenylhydrazine.

A. β -Acetylphenylhydrazin.

Die für das Acetylphenylhydrazin angewandte Arbeitsmethode kann in gleicher Weise auch für die übrigen β -Acidylphenylhydrazine benützt werden, sie sei deshalb für diesen Fall etwas ausführlicher beschrieben.

Als geeignetstes Lösungs- und Verdünnungs-Mittel für das Harnstoffchlorid³⁾ erwies sich natriumtrockenes Benzol. Dasselbe löst zwar von den β -Acidylphenylhydrazinen selbst bei Siedehitze nur wenig auf; dieser Umstand ist jedoch für die in Frage stehenden Reactionen ohne Nachtheil; es genügt, die Phenylhydrazide fein zu pulverisiren und im Benzol zu suspendiren.

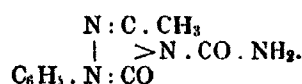
20 g β -Acetylphenylhydrazin werden in ca. 200 ccm Benzol aufgeschlemmt und die Mischung mit der für 2 Moleküle berechneten Menge rohen Harnstoffchlorids versetzt. (Da das Harnstoffchlorid immer etwas Phosgen aufgelöst und Chlorammonium suspendirt enthält, wurde jeweilen ein Ueberschuss von 20 pCt. zum Ausgleich

¹⁾ Chem. Centralbl. 1898, I, 38. ²⁾ Diese Berichte 20, 2358; 21, 1225.

³⁾ Die Darstellung des Harnstoffchlorids erfolgte nach der Vorschrift von Gattermann (Ann. d. Chem. 244, 31) durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Chlorammonium bei etwa 400°. Leichter und in besserer Ausbeute erhält man diesen Körper, wenn man statt Salmiak, Ammoniakgas bei ungefähr derselben Temperatur auf Phosgen reagiren lässt. Diese neue Darstellungsmethode, welche in einzelnen Punkten noch nicht genau ausgearbeitet ist, soll später publicirt werden.

dieser Fremdkörper zugefügt.) Es ist im Allgemeinen nicht empfehlenswerth, mehr als 20 g Acetylphenylhydrazin auf einmal in Arbeit zu nehmen, da sonst die spätere Behandlung grösserer Mengen der Reactionsproducte zu sehr erschwert wird. — In der Kälte tritt keine Reaction ein. Man erwärmt nun auf dem Wasserbade am Rückflusskühler; Letzterer wird zur Abhaltung von Feuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohr versehen. Sobald die Temperatur zu steigen beginnt, stellt sich Entwicklung von Chlorwasserstoffgas ein. Das anfangs feste Acetylphenylhydrazin verwandelt sich in eine weiche, schwammähnliche Masse, welche auf dem Benzol schwimmt. Letzteres und auch das Reactionsproduct nehmen manchmal eine schwach violette Färbung an. Nach ca. 1½—2-stündigem Erhitzen hört die Salzsäurebildung auf: die Reaction ist beendet. Man giesst das Benzol von dem entstandenen Körper, welcher einen zusammenhängenden Klumpen bildet, ab. Der Letztere wird 2 bis 3 Mal mit Alkohol ausgekocht und die Flüssigkeit von unlöslichen Antheilen heiss abfiltrirt. Dieser meist nur geringe Rückstand besteht grösstentheils aus Chlorammonium, welches aus dem Harnstoffchlorid stammt. Aus der oft roth gefärbten, alkoholischen Lösung krystallisirt beim Erkalten ein nahezu farbloser Körper in feinen Nadeln aus. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist, eventuell unter Zusatz von etwas Thierkohle erhält man ihn vollkommen rein. Sein Schmelzpunkt liegt alsdann bei 154—155°.

Der Analyse zufolge kommt der Verbindung die Zusammensetzung eines 1-Phenyl-3-methyl-5-acitriazol-4-carbonsäureamids zu:



0.1734 g Sbst.: 0.3516 g CO₂, 0.0757 g H₂O. — 0.170 g Sbst.: 39.3 cem N (21°, 746 mm.)

C₁₀H₁₀N₂O₂. Ber. C 55.05, H 4.59, N 25.68.
Gef. » 55.27, » 4.84, » 25.85.

Die abfiltrirten Benzolmutterlaugen des Rohproductes hinterlassen beim Abdampfen einen geringen Rückstand, der zum grössten Theile aus Salmiak besteht und nur wenig vom eigentlichen Reactionsproducte enthält.

Die Ausbeute an oben genanntem Körper entspricht nahezu der theoretischen. Unverändertes Acetylphenylhydrazin konnte nie nachgewiesen werden, wohl aber bildet sich neben dem Triazol ein zweiter Körper, allerdings nur in sehr untergeordneter Menge. Obwohl die geringe Quantität desselben zu einer Analyse nicht ausreichend war, konnte in ihm unschwer das Phenylmethyloxylbiazolon, welches

Acetyurethan mit Phenylhydrazin dargestellt wurde. Andreocci giebt zwar für seine Substanz den Schmp. 166—167° an, indessen kann an der Identität der beiden Körper um so weniger gezweifelt werden, als beide durch Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung in dieselbe 1-Phenyl-5-oxytiazol-3-carbonsäure übergehen:

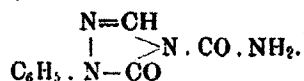


Schmp. 179—180°.

B) β -Formylphenylhydrazin.

Die Einwirkung von Carbaminsäurechlorid auf Formylphenylhydrazin wird in derselben Weise vorgenommen wie beim Acetylphenylphenylhydrazin. Das primäre Reactionsproduct besteht wahrscheinlich vorwiegend aus

1-Phenyl-5-acitriazol-4-carbonsäureamid,



Schmp. 163—164°. Diese Verbindung konnte jedoch nicht in genügender Menge in analysenreinem Zustande erhalten werden, da bereits beim Umkrystallisiren des Rohproductes aus Alkohol der Harnstoffrest abgespalten wird.



Man gewinnt diesen Körper leicht, wenn man das Einwirkungsproduct von Harnstoffchlorid auf Formylphenylhydrazin nach dem Abdestilliren des Benzols mit Natriumcarbonatlösung kurze Zeit kocht. Nach dem Erkalten der filtrirten Lösung setzt man Salzsäure zu, wodurch das Oxytiazol ausgefällt wird. Der meist etwas grau oder schwach gelb gefärbte Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und in heissem Weingeist aufgelöst. Beim Erkalten erhält man die Verbindung meist in farblosen Nadeln oder Blättchen. Sollten die Krystalle schwach gefärbt sein, so löst man in viel heissem Wasser, kocht die Lösung mit wenig Thierkohle und lässt die heiss filtrirte Flüssigkeit kalt werden.

Im reinen Zustande stellt diese Substanz farblose Blättchen oder Prismen dar. Schmp. 179—181°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aceton, Chloroform und dergl., unlöslich in Petroleumkohlenwasserstoffen. Schon in der Kälte wird sie leicht von Alkalilaugen und Alkalicarbonatlösungen aufgenommen; Säuren scheiden sie daraus in flockigem Zustande ab.

Auf Fehling'sche Lösung wirkt der Körper weder in der Kälte noch beim Erhitzen ein. Mit Kupfer- und Baryum-Salzlösungen erhält man unter bestimmten Bedingungen blaugrüne bezw. weisse Fällungen, wahrscheinlich Salze dieses Oxytriazols.

0.2838 g Sbst.: 0.6194 g CO₂, 0.1156 g H₂O. — 0.4345 g Sbst.: 101.4 ccm N (24°, 745 mm).

C₈H₇N₃O. Ber. C 59.62, H 4.34, N 26.08.
Gef. » 59.52, » 4.52, » 25.89.



Zur Bereitung dieses Körpers erhitzt man das 1-Phenyl-5-oxytriazol mit seinem 2—3-fachem Gewichte frischdestillirten Essigsäureanhydrids und dem gleichen Gewichte (bezogen auf das Triazol) wasserfreien Natriumacetats während einer Stunde am Rückflusskühler zum Sieden. Man lässt alsdann erkalten, giesst die Flüssigkeit in das gleiche Volum Wasser und schüttelt kräftig durch. Durch zeitweiliges Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser sorgt man dafür, dass das Gemenge sich nicht zu sehr erwärmt. Nach einiger Zeit tritt indessen doch plötzliche Erwärmung ein: das Acetanhydrid hat sich nun gänzlich in Essigsäure verwandelt und die Flüssigkeit ist von Krystallflocken durchsetzt. Man saugt dieselben ab und wäscht mit Eiswasser die anhängende Essigsäure weg. Durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol erhält man die Verbindung in farblosem Zustande.

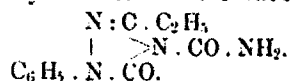
0.1175 g Sbst.: 24 ccm N (24.5°, 748 mm.).

C₁₀H₉N₃O₂. Ber. N 20.69. Gef. N 20.78.

Dieses Derivat bildet farblose Nadelchen. In Alkohol und Aether leicht löslich, wird es auch von Wasser in nicht unerheblicher Menge aufgenommen. Es ist indessen nur wenig beständig und spaltet seine Acetylgruppe sehr leicht ab. Wird bei seiner Bereitung das überschüssige Acetanhydrid anstatt durch Schütteln mit kaltem Wasser z. B. durch Abdunsten mit Alkohol entfernt, so findet bereits vollständige Entacetylirung statt. Kochen mit Wasser und schon während längerer Zeit fortgesetztes Sieden der weingeistigen Lösung bewirken Hydrolyse und liefern das bei 179—181° schmelzende Phenyl-oxytriazol.

C) *p*-Propionylphenylhydrazin.

1-Phenyl-3-äthyl-5-acitriazol-4-carbonsäureamid.



Man erhält dasselbe, wenn man Carbaminsäurechlorid unter denselben Bedingungen auf Propionylphenylhydrazin einwirken lässt, wie

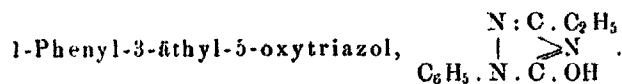
auf Acetylphenylhydrazin. Das Benzol wird hier zweckmässig im druckverminderten Raume abdestillirt und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Aus der erkaltenden Lösung gewinnt man die Verbindung in feinen weissen Nadeln. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist werden die letzten Spuren von gefärbten Verunreinigungen entfernt. Schmp. 148°.

Von heissem Alkohol wird die Verbindung leicht aufgenommen; die Lösungen dürfen jedoch nicht lange auf einer höheren Temperatur erhalten werden, da sonst Abspaltung des Harnstoffrestes stattfindet. In Bezug auf die übrigen organischen Solventien verhält sich diese Substanz ähnlich wie das entsprechende Methylderivat.

In Alkalilaugen löst sich der Körper schon in der Kälte auf, von Alkalicarbonatlösungen wird er erst beim Erwärmen aufgenommen. Kocht man diese alkalischen Lösungen, so werden Kohlendioxyd und Ammoniak abgespalten; auf Zusatz von Säuren fällt das unten beschriebene Phenyläthoxytriazol aus. Die gleiche Umwandlung erleidet die Verbindung beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren und beim längeren Sieden mit Wasser oder Alkohol.

0.1915 g Sbst.: 0.4009 g CO₂, 0.0931 g H₂O. — 0.0648 g Sbst.: 13.6 ccm N (17°, 745.5 mm).

C₁₁H₁₉N₄O₂. Ber. C 56.89, H 5.17, N 24.13.
Gef. » 57.08, » 5.40, » 23.88.



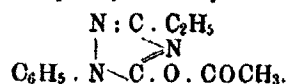
Diese Verbindung wird aus der eben beschriebenen am besten durch Kochen mit verdünnten Alkalilaugen gewonnen. Sobald kein Ammoniak mehr entweicht, lässt man erkalten und versetzt die Flüssigkeit alsdann mit Salzsäure bis zur sauren Reaction. Den entstandenen flockigen Niederschlag saugt man ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisirt aus Alkohol um. Auf diese Weise erhält man den Körper in feinen, weissen Nadeln.

0.0897 g Sbst.: 0.2089 g CO₂, 0.0505 g H₂O. — 0.1494 g Sbst.: 30 ccm N (21°, 742 mm).

C₁₀H₁₁N₃O. Ber. C 63.49, H 5.82, N 22.22.
Gef. » 63.47, » 6.20, » 22.30.

In Alkohol und Aether ist diese Substanz sehr leicht löslich und krystallisirt nur aus ganz concentrirten Lösungen. Auch von heissem Wasser wird ziemlich viel davon aufgenommen, beim Erkalten krystallisirt aber der grösste Theil wieder aus. In Alkalilaugen und Alkalicarbonatlösungen löst sie sich ebenfalls leicht auf und fällt auch nach längerem Kochen mit diesen Agentien auf Zusatz von Säuren unverändert aus.

Acetyl-1-phenyl-3-äthyl-5-oxytriazol,



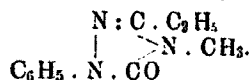
Dieses Derivat ist leicht zu erhalten, wenn man das Oxytriazol mit einem Ueberschuss von Acetanhydrid und soviel wasserfreiem Natriumacetat, dass sich beim Sieden nicht alles löst, während 1–2 Stunden kocht. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird durch Schütteln mit kaltem Wasser zersetzt (siehe Acetylverbindung des 1-Phenyl-5-oxytriazols), wobei man einen krystallinischen Niederschlag erhält. Man saugt denselben ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisirt aus Alkohol um. Die Verbindung scheidet sich beim Erkalten der weingeistigen Lösung in sehr langen, sternförmig gruppirten, farblosen Nadeln ab. Schmp. 62–63°.

0.2498 g Subst.: 40 ccm N (20°, 754.5 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. N 18.18. Gef. N 18.19.

Dieses Acetylderivat ist etwas beständiger, als das aus 1-Phenyl-5-oxytriazol gewonnene, es lässt sich aber immerhin noch sehr leicht verseifen. In verdünnter Kalilauge löst es sich schon in der Kälte nach einiger Zeit, und wenn man die Lösung während ca. 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, so tritt vollständige Abspaltung der Essigsäure ein. Das gleiche Resultat erzielt man auch durch mehrstündiges Kochen der Substanz mit Wasser, welchem man eine Spur Alkohol zugesetzt hat. Ebenso bewirkt Sieden mit verdünnten Mineralsäuren eine rasche Verseifung.

1-Phenyl-3-äthyl-4-methyl-5-acitriazol,



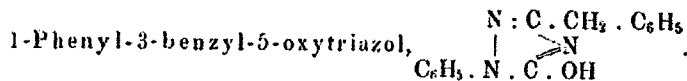
Man gewinnt diese Verbindung durch 2-stündiges Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung des Phenyläthyltriazols mit 1 Mol.-Gewicht Natriummethylat und etwas mehr als 1 Mol.-Gewicht Jodmethyl im Rohr auf 100°. Das Jodmethyl und den grössten Theil des Holzgeistes destillirt man auf dem Wasserbade ab und versetzt den Rückstand mit Wasser. Es fällt ein gelbes Oel aus, welches beim Reiben mit einem Glasstabe alsbald erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, welchem man einige Tropfen Bisulfat-Lösung zusetzt, wird der Körper rein erhalten. Schmp. 77–78°.

0.225 g Subst.: 0.5358 g CO_2 , 0.1335 g H_2O . — 0.228 g Subst.: 41.3 ccm N (20°, 752 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 65.02, H 6.40, N 20.68.
Gef. » 64.95, » 6.59, » 20.49.

Es scheint demnach nur das im Harnstoffchlorid gelöste Phosgen auf das Benzoylphenylhydrazin zu reagiren. Die hierbei entweichende Salzsäure spaltet einen Theil des Phenylhydrazids in Benzoësäure und Phenylhydrazin, welches Letztere wahrscheinlich in complicirte Reactionen eintritt; der grösste Theil der Ausgangsmaterialien bleibt aber unverändert.

E) β -Phenylacetylphenylhydrazin.



Die Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Phenyllessigsäurephenylhydrazid wurde unter denselben Bedingungen vorgenommen wie bei den rein aliphatischen Phenylhydraziden. Es zeigte sich gleich, dass in diesem Falle eine Triazolbildung stattfindet; indessen ist die Reaction hier lange nicht so energisch wie bei den Letzteren. Es theiligt sich nur 1 Mol. Carbaminsäurechlorid an der Umsetzung, man erhält also nicht erst ein Triazolcarbonsäureamid.

Nach Beendigung der Salzsäure-Entwicklung destillirt man das Benzol ab. Der Rückstand wird in Alkohol aufgenommen und die Lösung einige Zeit mit Thierkohle gekocht. Die filtrirte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 187—189° ab.

0.1312 g Sbst.: 0.3447 g CO₂, 0.38 g H₂O. — 0.224 g Sbst.: 32.6 ccm N (19°, 747 mm).

C₁₅H₁₃N₃O. Ber. C 71.71, H 5.17, N 16.73.

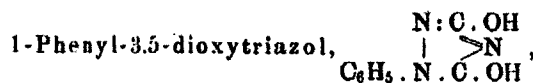
Gef. » 71.65, » 5.40, 16.4%.

In Bezug auf Löslichkeit verhält sich diese Verbindung wie die entsprechenden Derivate aus aliphatischen Phenylhydraziden. Sie ist sehr beständig gegen Säuren und Alkalien; in Letzteren löst sie sich leicht auf und fällt auf Zusatz von Säuren wieder aus.

Einwirkung von Carbaminsäurechlorid auf Phenylsemicarbazid.

Die Versuche wurden auch hier in derselben Weise ausgeführt wie mit den acidylirten Phenylhydrazinen: Kochen des in Benzol suspendirten Phenylsemicarbazids mit Harnstoffchlorid. Es werden hierbei schmierige Producte gebildet, welche beim Erhitzen für sich auf dem Wasserbade Salzsäuregas entwickeln. Durch Auflösen in den verschiedensten Solventien wurde versucht, krystallisirte oder doch wenigstens einheitliche Substanzen daraus zu gewinnen, was indessen nicht gelang. Wenn aber das rohe Einwirkungsproduct durch Digeriren mit kaltem Wasser von dem aus dem Harnstoffchlorid stammenden Chlorammonium befreit und alsdann mit Sodalösung erhitzt wird, so

löst es sich in derselben unter Ammoniakentwicklung auf. Nach dem Aufhören der letzteren wird die Flüssigkeit zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht und heiss abfiltrirt. Das Filtrat lässt beim Erkalten bisweilen glänzende Blättchen eines Natriumsalzes fallen; durch Zugabe von mehr Wasser können dieselben wieder in Lösung gebracht werden. Säuert man an, so erhält man einen weissen flockigen Niederschlag. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gewinnt man den Körper in reinem Zustande in Form von glänzenden Blättchen, welche bei 261–263° schmelzen. Der Analyse zu Folge erwies sich diese Verbindung als identisch mit dem sogen. Phenylurazol oder



welches zuerst von Pinner¹⁾ aus Phenylhydrazinchlorhydrat und Harnstoff erhalten wurde. Auch in ihren übrigen Eigenschaften erwies sich unsere Substanz als identisch mit jenem.

0.2192 g Sbst.: 0.437 g CO₂, 0.0841 g H₂O. — 0.2187 g Sbst.: 47 ccm N (23°, 746 mm).

C₈H₇N₃O₂. Ber. C 54.23, H 3.95, N 23.73.

Gef. » 54.43, » 4.26, » 23.76.

Zum Schlusse seien noch einige Bemerkungen über die

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf β-Acidylphenylhydrazine

angeführt. Bei dieser Reaction entstehen die schon mehrfach er-

wähnten Oxybiazolone: $\begin{array}{c} \text{N:C.R} \\ | \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \end{array}$, welche M. Freund zuerst

erhielt, indem er β-Acidylphenylhydrazine mit einer Lösung von Phosgen in Benzol im Rohre auf 100° erhitze. Wir fanden indessen, dass es nicht nothwendig ist, unter Druck zu arbeiten; es genügt, das betreffende Säurephenylhydrazid mit einer gesättigten Lösung von Chlorkohlenoxyd in Benzol während einer Stunde unter Rückfluss zum Sieden zu erhitzen, wobei eine glatte Umsetzung zu Oxybiazolon vor sich geht. Es wurden auf diese Weise dargestellt die Verbindungen aus Acetyl-, Benzoyl- und Phenylacetyl-Phenylhydrazin. Da die aus Letzterem entstehende Substanz, das



noch nicht bekannt ist, sei sie hier kurz beschrieben. Sie bildet schöne glänzende Blättchen vom Schmp. 68°. In Alkohol, Aether, Benzol,

¹⁾ Pinner, diese Berichte 20, 2358 und 21, 1225.

etc. sind dieselben leicht löslich. Nach kurzem Aufkochen mit verdünnter Salzsäure zeigt sich sehr deutlich der charakteristische Geruch der Phenyllessigsäure; in gleicher Weise bewirken Alkalien und deren Carbonate einen raschen Zerfall des Körpers in seine Componenten.

0.192 g Sbst.: 19 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{15}H_{12}N_2O_2$. Ber. N 11.11. Gef. N 11.02.

Mülhausen i. Els. Städt. Chemieschule.

30. Hans Rupe und Hans Labhardt: Ueber unsymmetrische Phenylhydrazinderivate.

[VI. Mittheilung.]

(Eingeg. am 8. Januar, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid auf β -Acetylphenylhydrazin.

Nachdem wir nachgewiesen hatten, dass Harnstoffchlorid auf β -Acetylphenylhydrazine unter Bildung von Phenylxytriazolen einwirkt (vorige Abhandlung), war es von Interesse zu sehen, wie sich ein disubstituirtes Carbaminsäurechlorid verhalten würde. Wir wählten hierzu das am leichtesten zugängliche Diphenylcarbaminsäurechlorid, das unschwer in grösseren Mengen aus Phosgen und Diphenylamin bereitet werden kann¹⁾.

Acetyl-diphenyl- β -phenylsemicarbazid,

NH.COCH₃

C₆H₅.N.CO.N(C₆H₅)₂.

Diphenylharnstoff und Essigsäurephenylhydrazid reagiren nicht mit einander, wenn sie, in Benzol gelöst, erhitzt werden. Wohl aber findet die Einwirkung statt, wenn diese Substanzen ohne Verdünnungsmittel auf höhere Temperatur gebracht werden. Von 128° an, dem Schmp. des Acetylphenylhydrazins, ist das Gemenge flüssig, und bereits bei 140° beginnt eine schwache Chlorwasserstoffentwicklung, die umso lebhafter wird, je höher die Temperatur steigt. Das anfangs hell gefärbte Gemenge wird immer dunkler; beim Erkalten erhält man ein dickflüssiges Oel, aus welchem sich kein einheitliches Product isoliren lässt. Wahrscheinlich zerstört das Salzsäuregas den grössten Theil der Substanzen. Es musste deshalb ein geeignetes Verdünnungsmittel gesucht werden, welches hoch genug siedet, um die Reaction vor sich gehen zu lassen. Als solches erwies sich am

¹⁾ Michler, diese Berichte, 8, 1665, 9, 396.

zweckmäßigsten ein bei 165—175° übergehendes Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welches aus Steinkohlentheer-Cumol heransfractionirt wurde. Man löst 15.5 g Diphenylharnstoffchlorid und 10 g Acetylphenylhydrazin in 150 ccm des genannten Verdünnungsmittels und erhitzt bis zum Aufhören der Gasentwicklung gelinde zum Sieden. Alsdann werden ungefähr $\frac{1}{10}$ der Kohlenwasserstoffe, am besten im druckverminderten Raume, abdestillirt. Der Rückstand bildet nach dem Erkalten ein dunkles zähflüssiges Oel, aus welchem sich nach 24 Stunden reichlich Krystalle abscheiden. Sollte dies nicht eintreten, so muss durch weiteres Abdestilliren die Flüssigkeit eingeengt werden. Die erhaltenen Krystalle sind meist stark gefärbt, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gewinnt man den Körper im reinen Zustande. Der Analyse zufolge erwies sich die Verbindung als Acetyl-diphenylsemicarbazid oder β -Acetyl-phenylhydrazin- α -carbonsäurediphenylamid.

0.3793 g Sbst.: 0.7494 g CO₂, 0.1396 g H₂O. — 0.280 g Sbst.: 20.4 ccm N (18°, 730.5 mm).

C₂₁H₁₉N₃O₂. Ber. C 73.04, H 5.51, N 12.17.

Gef. » 73.19, » 5.54, » 12.18.

In heissem Alkohol ist diese Substanz leicht löslich, bedeutend schwerer in kaltem, kaum in Wasser. Durch langsames Verdunsten ihrer Lösungen in Theerkohlenwasserstoffen kann sie leicht in gut ausgebildeten, flächenreichen Krystallen erhalten werden.

Beachtenswerth ist, dass durch die Gegenwart der Gruppe .CO.N(C₆H₅)₂ dieses Derivat sich als Abkömmling des Diphenylamins kennzeichnet. So giebt seine Lösung in kalter concentrirter Schwefelsäure, wenn sie mit Oxydationsmitteln wie Eisenchlorid, Ferricyankalium, Salpetersäure etc. behandelt wird, die charakteristische Blaufärbung wie jene Base sie liefert. Dass diese Reaction nicht etwa, wie man leicht annehmen könnte, auf eine Spaltung des Körpers in Diphenylamin und Acetylphenylhydrazin zurückzuführen ist, geht daraus hervor, dass die kalt gehaltene Lösung beim Giessen auf Eis die Verbindung unverändert wieder ausscheidet.

Es wurde nun versucht, aus diesem Derivate die Acetylgruppe zu entfernen, um dadurch zu einem α -substituirtten Phenylhydrazin zu gelangen. Mit Alkalien lässt sich die Spaltung nicht ausführen, im Gegentheil zeigt sich der Körper als sehr beständig gegen dieselben. Längeres Kochen mit 8-procentiger Natroulauge bewirkte kaum eine Veränderung.

NH₂

Diphenyl- β -phenylsemicarbazid, C₆H₅.N.CO.N(C₆H₅)₂.

Im Gegensatz zu den Alkalien bewirken verdünnte Säuren eine glatte Verseifung der Acetylverbindung. Am besten ist die Ausbeute, wenn nach folgender Vorschrift gearbeitet wird. Auf je 4 g des

Acetyl-derivates verwendet man 4 g (= $3\frac{1}{2}$ Mol.) concentrirte Schwefelsäure und 25 g Wasser, erhitzt das Gemenge zum Sieden und fügt soviel Alkohol zu, dass die Substanz eben gelöst ist. Das Erhitzen wird nun am Rückflusskühler während 12–15 Stunden fortgesetzt, wobei die Flüssigkeit sich nach und nach braun färbt. Nach dem Erkalten scheiden sich aus ihr schöne, prismatisch ausgebildete Krystalle ab. Man vereinigt dieselben auf einem Filter und wäscht mit wenig Wasser nach. Sie schmelzen bei 98° und stellen das Sulfat der neuen Base dar. Da diese Krystalle meist sehr rein sind, verarbeitet man sie vortheilhaft für sich und getrennt von ihrer Mutterlauge. Man dampft Letztere ein, bis aller Alkohol verjagt ist, kocht mit Thierkohle und filtrirt heiss ab. Das Filtrat wird nun mit Natriumcarbonatlösung versetzt, wodurch sich ein flockiger, bisweilen auch krystallinischer Niederschlag bildet. Man schüttelt gut mit Aether aus; zu einer erschöpfenden Extraction ist wiederholtes Ausschütteln mit nicht zu geringen Mengen Aethers unbedingt nothwendig. Der mit Chlorcalcium getrocknete Aether hinterlässt beim Verdunsten die neue Base in mehr oder weniger gefärbtem Zustande. Durch nochmaliges Auflösen in Mineralsäure, erneutes Kochen der Lösung mit Thierkohle, Ausfällen mit Alkali und Extrahiren mit Aether gewinnt man die Substanz in reiner Form. Auch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol führt zu diesem Ziele. Diphenylamin und Acetylphenylhydrazin entstehen bei der Verseifung des Acetylkörpers nur in ganz untergeordneter Menge.

Die so erhaltene Verbindung bildet aus Alkohol beim langsamen Verdunsten schöne farblose Krystalle, die sich leicht in messbarer Form züchten lassen. Schmp. 128° . Von den üblichen organischen Lösungsmitteln wird sie leicht aufgenommen; unlöslich ist sie jedoch in Ligroin und Petroläther, ebenso in Wasser.

0.142 g Sbst.: 0.6513 g CO_2 , 0.1214 g H_2O . — 0.2357 g Sbst.: 18.2 ccm N (21° , 730 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3$. Ber. C 75.24, H 5.61, N 13.86.
Gef. » 75.36, » 5.72, » 13.97.

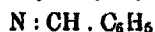
Mit der angenommenen Constitution stimmen auch die Eigenschaften der Verbindung vollkommen überein. Von verdünnten Mineralsäuren wird sie schon leicht in der Kälte aufgenommen. Die entstehenden Salze sind indessen nur wenig beständig; in fester Form konnte nur das Sulfat gewonnen werden, die Lösung des Chlorhydrats scheidet beim Verdunsten die freie Base ab und ebenso wird diejenige des Sulfats beim Erhitzen dissociirt. Eisessig löst den Körper leicht auf, verdünnte Essigsäure nicht.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die ätherische Lösung der Base wird ihr bei 189° schmelzendes Acetylderivat regenerirt.

Wie das Letztere, so giebt auch die Base selbst, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit Oxydationsmitteln eine intensive Blaufärbung.

Es wäre noch ein anderer Weg zur Bereitung des Diphenyl- β -phenylsemicarbazids denkbar, nämlich das Einführen einer Nitroso-Gruppe in den Triphenylharnstoff und Reduction der so gewonnenen Nitrosoverbindung. Es wollte uns aber nicht gelingen, einen Nitroso-triphenylharnstoff zu erhalten. Weder Einleiten von gasförmiger, salpetriger Säure in die alkoholische oder ätherische Lösung von Triphenylcarbamid, noch Eintragen von Natriumnitrit in seine eisessigsäure Lösung bewirkten eine Veränderung des Ausgangsmaterials.

Benzalverbindung des Diphenyl- β -phenylsemicarbazids,



Wie alle nur in der α -Stellung substituirten Phenylhydrazine, musste auch dieses im Stande sein, mit Aldehyden zu reagiren. Die Darstellung seiner Benzalverbindung erfolgt ohne Schwierigkeit, wenn man die Lösung des Körpers in verdünnter Salzsäure mit der einem Molekül entsprechenden Menge Benzaldehyd versetzt, das Gemenge bis nahe zu seinem Siedepunkte erhitzt und alsdann Natriumacetatlösung im Ueberschuss zufügt. Beim Erkalten bildet sich ein krystallinischer Niederschlag der Benzalverbindung. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gewinnt man sie im reinen Zustande. Schmp. 160—161°. Sie stellt alsdann farblose, feine Nadelchen dar. In Wasser und verdünnten Mineralsäuren unlöslich, eignet sie sich infolgedessen zur Charakterisirung des α -Phenylhydrazincarbonensäure-diphenylamids. Beim anhaltenden Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird sie unter Wasseraufnahme in ihre Componenten zerlegt.

0.2601 g Sbst.: 25.4 ccm N (22°, 735.5 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$. Ber. N 10.74. Gef. N 10.66.

Mülhausen i. Els. Städt. Chemieschule.

Zürich. Analytisch-chem. Laborat. des eidgen. Polytechnikums.

31. Jacob Meyer und Martin Rohmer: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf *o*-Nitranilin.

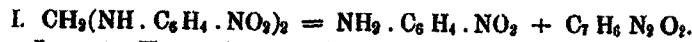
[Aus dem I. Chem. Univ.-Laborat. Berlin.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

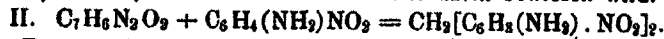
Die Angabe von G. Pulvermacher, dass das von ihm aus *o*-Nitranilin und Formaldehyd in wässrig-alkoholischer Lösung hergestellte Methylen-di-*o*-nitranilin,¹⁾ $\text{CH}_2(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)_2$, beim Kochen mit Salzsäure kein *o*-Nitranilin regenerire, gab den Anlass, die dabei stattfindende Reaction einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Beim Digeriren von Methylen-di-*o*-nitranilin mit concentrirter Salzsäure in der Kälte entsteht ein complicirtes Gemisch amorpher Substanzen. Wird dagegen die Reaction in der Hitze ausgeführt, so erhält man als hauptsächliches Endproduct ein Dinitrodiamidodiphenylmethan, $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{NO}_2]_2$. Es tritt hier also eine analoge Umlagerung ein, wie sie Eberhardt und Welter²⁾ beim Methylendianilin, allerdings bei Gegenwart von überschüssigem Anilin, festgestellt hatten.

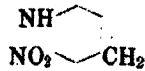
Wie im experimentellen Theil näher gezeigt wird, verläuft die Reaction in zwei Phasen. Zunächst wird durch die Einwirkung der Säure Methylen-di-*o*-nitranilin gespalten in *o*-Nitranilin und eine Substanz $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, welche sich in Form ihrer Salzsäure-Verbindung ausscheidet.



Letzterer Körper löst sich im weiteren Verlauf der Reaction bei Wasserbadtemperatur auf und condensirt sich wieder mit dem zuvor abgespaltenen *o*-Nitranilin zum symmetrischen *m,m*-Dinitro-*p,p*-diamidodiphenylmethan, dessen Constitution weiter unten bewiesen wird.



Daraus folgt, dass der eingetretene Methylenrest auch in der intermediär gebildeten Verbindung $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ zur Amidogruppe in Parastellung, zur Nitrogruppe in Metastellung steht. Sie muss demnach



sein, *m*-Nitro-anhydro-*p*-amidobenzylalkohol, ein Derivat, des aus Anhydroformaldehydanilin durch Mineralsäuren entstehenden Anhydro-*p*-amidobenzylalkohols.³⁾ Dementsprechend wird sie durch energische Reduction mit Zinn und Salzsäure in Tolaylendiamin ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$) übergeführt.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2764; 26, 955. ²⁾ Diese Berichte 27, 1810.

³⁾ Chem. Centralbl. 1898, I 541.

Da der Nitroanhydroamidobenzylalkohol sich auch direct aus 1 Mol.-Gew. Formaldehyd und 1 Mol.-Gew. *o*-Nitranilin in concentrirter Salzsäure herstellen lässt und sich alsdann mit einem weiteren Mol.-Gew. *o*-Nitranilin unter denselben Bedingungen wie bei II. zum Dinitrodiamidodiphenylmethan verbindet, so ist obige Reactionsfolge bewiesen. Damit hat die nabeliegende Vermuthung, dass die sogenannte Umlagerung der Verbindungen $\text{CH}_2(\text{NH} \cdot \text{R})_2$ in *p,p*-Diamidodiphenylmethane über die entsprechenden Amidobenzylalkohole verläuft, eine experimentelle Bestätigung gefunden.

Der *m*-Nitroanhydro-*p*-amidobenzylalkohol ist ebenso wie der unsubstuirte Amidobenzylalkohol amorph und augenscheinlich eine hoch polymerisirte Verbindung. Wegen seiner Unlöslichkeit war eine Molekulargewichtsbestimmung nicht möglich. Aus seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird er durch Wasser vermuthlich in Form des Nitroamidobenzylalkohols gefällt; denn der Niederschlag enthält etwa noch $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, welches er im Verlauf mehrerer Stunden allmählich abgibt, indem er in die Anhydroform zurückgeht.

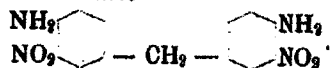
Sowohl aus *o*-Nitranilin und Formaldehyd wie aus Methylene-*o*-nitranilin wird der Nitroamidobenzylalkohol zunächst nicht als solcher oder in seiner Anhydroform gewonnen, sondern man erhält ein krystallinisches Product, welches sich aber nicht in analysenfähigem Zustand isoliren lässt, da es an der Luft und im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur so lange Salzsäure aushaucht, bis es in den chlорfreien Amidobenzylalkohol übergegangen ist. Bei der Unbeständigkeit der Krystalle konnten wir nicht feststellen, ob sie vielleicht das salzsaure Salz des *m*-Nitro-*p*-amidobenzylchlorids, $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, darstellen. Wir weisen aber darauf hin, dass auch *p*-Amidobenzylchlorid nicht existenzfähig zu sein scheint, während es Gabriel und Posner¹⁾ gelang, das salzsaure Salz des *o*-Amidobenzylchlorids zu isoliren. Aber auch aus diesem konnten sie weder ein anderes Salz noch die freie Base herstellen, vielmehr erhielten sie immer das sogenannte »Benzylidenimid« oder Anhydro-*o*-aminobenzylalkohol. Unsere krystallinische Substanz liess sich nicht (oder erst nach einigen Tagen in geringem Masse) erhalten durch Auflösen des Anhydrokörpers in concentrirter Salzsäure, und die Lösung zeigte auch nicht die oben angegebene Condensationsfähigkeit ebenso wenig wie die Lösung des freien Nitroamidobenzylalkohols.

Das Dinitrodiamidodiphenylmethan lieferte nach dem Diazotiren und Verkochen mit Alkohol *m,m*-Dinitrodiphenylmethan. Die nämliche Stellung der Nitrogruppen nimmt Gram²⁾ für seine Base an, welche er aus Diacetyl-*p*-diamidodiphenylmethan durch Nitriren und nachheriges Verseifen erhielt. Dadurch wurden wir veranlasst,

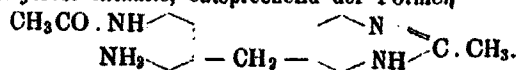
¹⁾ Diese Berichte 27, 3514.

²⁾ Diese Berichte 26, 303.

die Versuche von Gram zu wiederholen, und wir haben uns überzeugt, dass einzelne, von unseren Beobachtungen abweichende Angaben desselben nicht zutreffen, vielmehr die Verbindung mit der unserigen völlig identisch ist. Es stehen also, wie auch schon Gram angenommen hatte, die Amidgruppen in Parastellung, die Nitrogruppen in Metastellung zum Methanrest:



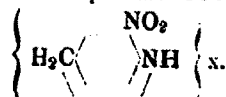
Eigenthümlich ist das Verhalten des aus dem entsprechenden Tetraamidodiphenylmethan durch Kochen mit Eisessig gewonnenen Diimidazols. Dasselbe enthält ein Molekül Wasser mehr, als die Formel $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{C}.\text{CH}_3)_2$ verlangt. Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. concentrirter Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid, Phosphoroxchlorid (bei 150°), lässt den Körper unverändert. Nur beim Erhitzen für sich bis auf den Schmelzpunkt (285°) giebt es das Wasser langsam ab und nimmt es beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol nicht wieder auf. Völlig konnte dasselbe nicht abgespalten werden, weil bei langem Erhitzen die Substanz zu stark verkohlt. Es wurde zunächst vermuthet, dass von den beiden Phenylkernen nur der eine die Imidazolgruppe, der andere einen blossen Acetylrest enthalte, entsprechend der Formel



Aber weder liess sich eine Acetylgruppe nachweisen, noch wirkte salpetrige Säure oder *m*-Nitrobenzaldehyd irgendwie auf die Substanz ein. Auch zeigte sich diese anormale Zusammensetzung nur an der freien Base und ihrem Platinsalze. Dagegen leitet sich das Nitrat von einem normalen Diimidazol ab. Ferner waren das Nitrat der aus der Tetraamidobase mit Ameisensäure erhaltenen Verbindung und das mit Propionsäure gebildete Diimidazol sowie das mit salpetriger Säure hergestellte Diazimid und schliesslich das mit Benzil gewonnene Dichinoxalin in gleicher Weise von normaler Constitution.

Experimentelles.

Anhydro-*m*-nitro-*p*-amidobenzylalkohol,



1. Aus Methylen-di-*o*-nitranilin.

Die Vorschrift von G. Pulvermacher zur Gewinnung dieser Verbindung in Lösungen von 10-procentigem Alkohol ist wegen der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit des *o*-Nitranilins in diesem

Medium nicht zu empfehlen. Besser bewährte sich folgendes Verfahren:

100 g *o*-Nitranilin werden in einem Gemisch von 1 L Alkohol und 1 L Wasser unter Erwärmen gelöst. Darauf fügt man 50 g einer 40-procentigen Formaldehydlösung hinzu und destillirt auf dem Wasserbade langsam 1 L Flüssigkeit ab. In dem Maasse, wie der Alkohol verdunstet, scheidet sich Methylen-di-*o*-nitranilin genügend rein in fast quantitativer Ausbeute ab.

Ein Theil dieses Materials wird mit zehn Theilen concentrirter Salzsäure eine Stunde auf ca. 40° erwärmt. Die Substanz geht hierbei in Lösung, und es scheidet sich ein dunkelgelber krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wird sofort abgesogen, zur Entfernung der Salzsäure mit heissem Wasser digerirt und durch mehrmaliges Auskochen mit Eisessig gereinigt. Das abgespaltene *o*-Nitranilin befindet sich als salzsaures Salz theils im Niederschlag, theils im Filtrat.

2. Aus *o*-Nitranilin und Formaldehyd.

30 g *o*-Nitranilin werden mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure digerirt. Darauf fügt man 1½ Mol.-Gew. Formaldehyd, also 22 g der 40-procentigen Lösung, hinzu und sättigt die Flüssigkeit unter Kühlung mit Chlorwasserstoffgas. Man erwärmt man vorsichtig auf dem Wasserbade, wobei allmählich klare Lösung eintritt. Sobald dieses geschieht, kühlt man wieder mit Eiswasser ab. Inzwischen hat schon die Abscheidung der dunkelgelben krystallinischen Masse begonnen. Nach dem Sättigen mit Chlorwasserstoff lässt man die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen, giesst den entstandenen Brei in Wasser, filtrirt und kocht den Niederschlag mit Eisessig aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Zur Analyse wurde die Substanz mit viel Nitrobenzol umgelöst und bei 100° getrocknet. Diese, sowie die im Folgenden beschriebenen Nitroverbindungen wurden, mit gepulvertem Kupferoxyd gemischt, zur Verbrennung gebracht.

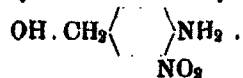
0.2022 g Sbst.: 0.4156 g CO₂, 0.0782 g H₂O. — 0.2508 g Sbst.: 41 ccm N (20°, 753 mm).

C₇H₆N₂O₂. Ber. C 55.96, H 4.03, N 18.70.
Gef. » 56.07, » 4.05, » 18.65.

Der rothe Körper ist amorph und in den gebräuchlichen Solventien unlöslich. Nur von Anilin, Chinolin, Pyridin, Nitrobenzol wird er in der Siedehitze, allerdings nur in sehr geringer Menge, aufgenommen und scheidet sich aus diesen Lösungen langsam in rothbraunen Kügelchen aus. Letztere schmelzen bei schnellem Erhitzen bei 265—270° unter starker Zersetzung. Der Körper ist in verdünnten Säuren unlöslich, löst sich jedoch in concentrirter Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure in der Wärme auf. Die erstere Lösung scheidet erst nach einigen

Tagen wenig von dem primär erhaltenen, krystallinischen Product ab [$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} ?$]. Die sauren Lösungen des Anhydrokörpers liessen sich nicht glatt diazotiren. Essigsäureanhydrid wirkte zwar auf die Verbindung ein, lieferte aber ebenfalls ein amorphes Product.

m-Nitro-*p*-amidobenzylalkohol,



Aus der Lösung des Anhydrokörpers in starker Schwefelsäure wird durch Wasser ein amorphes, gelbes Product gefällt, welches im lufttrocknen Zustand langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller im Vacuum, sofort beim Erhitzen mit Eisessig sich in den Anhydrokörper zurückverwandelt, wie das Ansteigen des Schmelz- bzw. Zersetzungspunktes beweist. Zur Analyse wurde die Lösung der Substanz in starker Schwefelsäure über Asbest durch den Goochtiiegel filtrirt und dann in Wasser gegossen. Der auf Thon gestrichene Niederschlag wurde $3\frac{1}{2}$ Stunden im nicht evacuirten Exsiccator getrocknet; die Analyse des Präparates, welches bei 130° sinterte, bei 150° zusammenschmolz und sich bei 180° völlig zersetzte, ergab Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff, welche zwischen den Werthen für den Nitroamidobenzylalkohol und dessen Anhydroverbindung liegen.

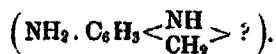
0.1969 g Sbst.: 0.3885 g CO_2 , 0.0704 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 55.96, H 4.03.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. » 49.96, » 4.80.

Gef. » 53.82, » 4.00.

Zur Reduction des Nitroamidobenzylalkohols wurden 10 g desselben mit 20 g granulirtem Zinn auf dem Wasserbade allmählich mit 100 ccm concentrirter Salzsäure versetzt. Nach einstündigem Erhitzen war eine klare, gelbe Lösung entstanden, aus welcher eine amorphe, in verdünnter Salzsäure lösliche Base isolirt werden konnte

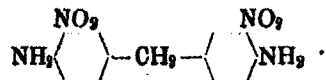


Nach weiterem vierstündigem Erhitzen unter Ersatz des verbrauchten Zinns und der Salzsäure wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, wiederholt ausgeäthert und die ätherische Lösung durch Centrifugiren von der alkalischen Emulsion getrennt. Der Aether hinterliess beim Verdampfen ein im Exsiccator erstarrendes Oel, welches nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin farblose Blättchen vom Schmp. $88\frac{1}{2}^\circ$ mit sämtlichen Eigenschaften des Toluylendiamins ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 : 1 : 3 : 4$) lieferte. Das charakteristische Sulfat der Base sowie ihre Aethylidenverbindung¹⁾ (Schmp. $198-199^\circ$) stimmten

¹⁾ Diese Berichte 12, 954.

ebenfalls mit den entsprechenden Verbindungen des Toluyldiamins völlig überein. Die Darstellung des Toluyldiamins aus Nitroamidobenzylalkohol dürfte, da die Isolierung des Letzteren nicht erforderlich ist, bequemer als die bisher bekannten Methoden sein.

m, m-Dinitro-*p, p*-diamidodiphenylmethan,



Zur Darstellung dieses Körpers benutzt man das oben beschriebene, aus *o*-Nitranilin und Formaldehyd oder aus Methylendi-*o*-nitranilin bereitete, krystallinische Derivat des Nitroamidobenzylalkohols, dem man im ersteren Falle noch ein Mol.-Gew. *o*-Nitranilin zusetzen muss. Auf folgende Weise erhält man das Dinitrodiamidodiphenylmethan in einer Ausbeute von 60 pCt.:

Methylendi-*o*-nitranilin wird bei einer Temperatur von 30–40° mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure digerirt. Hierbei verschwindet sehr bald der gelbe Niederschlag, während an seine Stelle allmählich eine dunkelgelbe, krystallinische Masse tritt. Man bringt dann das Gefäss in ein siedendes Wasserbad und leitet einen langsamen Strom getrockneten Chlorwasserstoffgases in die Digestion. Nach einiger Zeit tritt völlige Lösung ein. Bei weiterem, etwa einstündigem Erhitzen unter Einleiten von Salzsäuregas beginnt dann Abscheidung eines gelbrothen, schön in Nadeln krystallisirten Niederschlages, die nach 1½ Stunden vollendet ist. Nach dem Erkalten sättigt man die breiige Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffgas und lässt sie einige Stunden stehen. Ist man von der fertig gebildeten Salzsäure-Verbindung des Nitroamidobenzylalkohols ausgegangen, so ist die Abscheidung des Dinitrodiamidodiphenylmethans erst nach einigen Tagen vollendet. Dann wird der Niederschlag über Glaswolle abfiltrirt und mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen. Die abfiltrirte Krystallmasse wird mit heissem Wasser digerirt, wobei sie unter Abgabe von Salzsäure eine ziegelrothe Farbe annimmt. Nach dem Abzangen wird sie aus Eisessig, in welchem sie auch in der Siedehitze ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt. Man erhält so die Verbindung in charakteristischen, rothen, zugespitzten, seitlich abgerundeten Nadeln. Die Substanz, welche nur schwer völlig rein zu erhalten ist, wurde zur Analyse nochmals einige Zeit mit heisser concentrirter Salzsäure behandelt, in der oben angegebenen Weise isolirt und endlich aus Nitrobenzol und Eisessig umkrystallisirt. Die so gereinigte Verbindung schmilzt zwischen 228 und 230°. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, löst sich ziemlich schwer in heissem Eisessig und Aceton, leichter in heissem Nitrobenzol und wird in beträchtlichen Mengen in der Hitze von Phenol, das mit Alkohol

verdünnt sein kann, aufgenommen. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

0.1885 g Sbst.: 0.2764 g CO₂, 0.0516 g H₂O. — 0.2446 g Sbst.: 41.2 ccm N (20°, 758 mm).

C₁₃H₁₃N₁O₁. Ber. C 54.17, H 4.17, N 19.45.

Gef. » 54.44, » 4.17, » 19.34.

J. Gram giebt für sein Product den Schmp. 224° an und bemerkt, dass dasselbe in 20-procentiger Salzsäure löslich sei, während wir die reine Substanz darin unlöslich fanden. Diese Abweichungen finden ihre Erklärung darin, dass Gram nicht reines Diamidodinitrodiphenylmethan in Händen gehabt hat, wie denn auch nur einigermaßen stimmende Analysen von ihm nicht erhalten werden konnten¹⁾.

Aus der bei der Darstellung des Diamidodinitrodiphenylmethans gewonnenen salzsauren Mutterlauge konnte, ausser einer geringen Menge des Hauptproductes, nichts Krystallisirbares erhalten werden. Auch die Condensationsproducte des Nitroamidobenzylalkohols mit Anilin, Dimethylanilin, Resorcin zeigten wenig Neigung zum Krystallisiren.

Ueberführung von Dinitrodiamidodiphenylmethan in *m,m*-Dinitrodiphenylmethan.

Die warme Lösung von 1 g Nitroamidobase in 20 g 50-procentiger Schwefelsäure wurde in die dreifache Menge siedenden Alkohols gegossen. In die klare, dunkelrothe Lösung liess man auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umschütteln die concentrirte, wässrige Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit (1/3 g) tropfenweise hinzufliessen. Als die Gasentwicklung beendet war, wurde die heisse Lösung von einer geringen Menge Harz abfiltrirt. Aus dem Filtrate schieden sich dann beim Abkühlen hellgelbe Blättchen ab. Zur Reinigung wurde 1/3 g der Verbindung in 15 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Solution bei guter Kühlung mit einigen Tropfen Wassers bis zur Trübung versetzt. Der über Asbest abfiltrirte farblose Niederschlag hatte nach dem Umkrystallisiren aus Essigsäure den Schmelzpunkt des bekannten *m,m*-Dinitrodiphenylmethans, nämlich 171—173°. Die Verbindung, welche in guter Ausbeute entsteht, stimmt auch in ihren sonstigen Eigenschaften mit dem von Gattermann²⁾ dargestellten *m,m*-Dinitrodiphenylmethan überein. Kocht man sie in Eisessiglösung mit dem Dreifachen der berechneten Menge Chromsäure 7 Stunden am Rückflusskühler, so erhält man beim Fällen der Lösung mit Wasser eine weisse Masse, die aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 152° krystallisirt und mit dem bekannten *m,m*-Dinitrobenzophenon identisch ist.

¹⁾ Inaugural-Dissertation, J. Gram, Jena, 1892.

²⁾ Diese Berichte 27, 2295.

Diacetyl-*p,p*-diamido-*m,m*-dinitrodiphenylmethan.

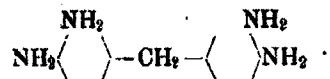
Diese Substanz stellten wir durch Kochen des Diamidodinitrodiphenylmethans mit Essigsäureanhydrid und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen gelben Krystallmasse aus Eisessig dar. Der Schmelzpunkt wurde bei 259—260° gefunden.

0.2356 Sbst.: 30.7 ccm N (20°, 762 mm). — 0.1900 g Sbst.: 24.6 ccm N (17.5°, 757 mm).

$C_{17}H_{16}N_6O_6$. Ber. N 15.08. Gef. N 15.04, 15.01.

Gram giebt den Schmelzpunkt dieser Verbindung, die er durch Nitriren von Diacetyl-*p,p*-diamidodiphenylmethan erhielt, als über 300°¹⁾ liegend oder zu 255°²⁾ an. Bei der Wiederholung der Gram'schen Versuche fanden wir den Schmelzpunkt unserer Substanz.

m,m,p,p-Tetraamidodiphenylmethan,



20 g Diamidodinitrodiphenylmethan und 40 g granulirtes Zinn werden allmählich unter guter Kühlung mit 160 ccm concentrirter Salzsäure versetzt. Durch $\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade wird die Reduction zu Ende geführt. Die Lösung wird nun unter starker Kühlung durch Zusatz überschüssiger concentrirter Natronlauge alkalisch gemacht, die weisse, noch Zinn enthaltende Krystallmasse abgesogen und zu wiederholten Malen mit wenig Wasser ausgekocht. Das Reductionsproduct krystallisirt aus den wässrigen Lösungen beim Erkalten in glitzernden, farblosen Blättchen von rhombischer Grundform, die sich beim Liegen an der Luft schwach bräunen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Es ist in Aether und Aceton unlöslich, schwer löslich in Benzol, Toluol und absolutem Alkohol. In heissem Wasser löst es sich sehr leicht, während es von kaltem nicht aufgenommen wird. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wurde das reine Product vom Schmp. 137—138° erhalten. Sulfat, Nitrat, Chlorhydrat der Base sind in Wasser äusserst leicht löslich. Die salzsaure Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt. Ein krystallisirtes Chloroplatinat konnte nicht erhalten werden. Die Elementaranalysen der bei 100° getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

0.2139 g Sbst.: 0.5333 g CO₂, 0.1347 g H₂O. — 0.1920 g Sbst.: 40.2 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{17}H_{16}N_4$. Ber. C 68.34, H 7.07, N 24.60.

Gef. » 68.01, » 7.05, » 24.33.

¹⁾ Diese Berichte 25, 302.

²⁾ Inaugural-Dissertation J. Gram, Jena 1892.

Die Angaben von J. Gram bez. Schwerlöslichkeit der Tetraamidobase in Wasser und Existenz eines in Wasser unlöslichen, in »schwach gelben Nadeln« krystallisirenden Chloroplatinates können wir nicht bestätigen. Die nach Gram's Methode dargestellte Verbindung zeigte mit unserem Product die vollste Uebereinstimmung, sodass über die Identität der auf beiden Wegen gewonnenen Substanzen kein Zweifel bestehen kann.

Di- μ -Methylimidazol des Tetraamidodiphenylmethans.

1 Theil Tetraamidobase wurde mit 3 Theilen Eisessig $\frac{3}{4}$ Stunden zum Sieden erhitzt. Die grünlich gefärbte Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser mit Thierkohle gekocht und schied auf Zusatz von Soda eine bräunliche, bald erhärtende Masse aus, die, aus verdünntem Alkohol, wiederholt umkrystallisirt, schliesslich in feinen weissen Nadeln erhalten wurde. Die Verbindung hat, wie oben bemerkt, die Zusammensetzung eines Di-Methylimidazols + 1 Molekül Wasser:

0.1514 g Sbst.: 0.3344 g CO₂, 0.0845 g H₂O. — 0.1690 g Sbst.: 27.8 ccm N. (20.5°, 757 mm).

C₁₇H₁₈N₄O. Ber. C 69.32, H 6.16, N 19.08.

C₁₇H₁₆N₄. Ber. C 73.84, H 5.84, N 20.32.

Gef. » 69.26, » 6.25, » 18.82.

Die Substanz ist in Wasser, Benzol, Aether und Aceton auch in der Wärme fast unlöslich. Sie löst sich äusserst leicht in Alkohol und verdünnten Säuren. Von heisser verdünnter Natronlauge wird sie aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten unverändert aus. Sie zeigt ein eigenthümliches Verhalten beim Erhitzen. Bei 155° schmilzt oder erweicht sie unter beginnender Wasserabgabe, wird dann bei höherer Temperatur wieder fest, um bei 285° zu einer rothbraunen Flüssigkeit zusammenzuschmelzen. (Dasselbe Verhalten zeigte natürlich auch die aus dem Gram'schen Tetraamidodiphenylmethan hergestellte Imidazolverbindung). Das aus heisser, verdünnter Salzsäure in langen gelben Nadeln krystallisirende Chloroplatinat ergab, bei 100° getrocknet, ebenfalls Zahlen, welche auf eine zweisäurige, ein Molekül Wasser enthaltende Base stimmen:

0.4394 g Sbst.: 0.1230 g Pt.

C₁₇H₁₆N₄ · H₂PtCl₆. Ber. 23.41.

C₁₇H₁₈N₄O · H₂PtCl₆. Ber. 27.68. Gef. 27.99.

Natriumnitrit bleibt auf die salzsaure Lösung des Di-Methylimidazols ohne Einwirkung; ebensowenig condensirt sich dasselbe mit *m*-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung. Eine freie Amidogruppe ist also im Molekül nicht vorhanden; auch lässt sich keine Essigsäure abspalten. Es wurden zahlreiche Versuche angestellt, das Molekül Wasser aus dem Di-Methylimidazol zu eliminiren. Verdünnte Säuren,

Essigsäureanhydrid, concentrirte Schwefelsäure, ja selbst Erhitzen mit Phosphoroxchlorid im Rohr auf 150° lieferte die Substanz unverändert zurück. Erhitzen auf den Schmp. (285°) hatte theilweisen Erfolg. Wurde die Substanz kurze Zeit auf dieser Temperatur gehalten und, wie oben, gereinigt, so schmolz sie, ohne vorher zu sintern, bei 285° (I). Aber die Analyse zeigte, dass nur wenig Wasser entwichen war. Nach 3/4stündigem Erhitzen auf 285°, wobei sich die Substanz bereits sehr dunkel gefärbt hatte, und darauf erfolglicher Reinigung, welche wiederum ein farbloses Product vom Schmp. 285° lieferte, war etwas mehr, aber doch erst die Hälfte des gesammten Wassers abgespalten (II).

I. a) 0.2249 g Sbst.: 0.5841 g CO₂, 0.1211 g H₂O. b) 0.1620 g Sbst.: 27.3 ccm N (16°, 753 mm). — II. 0.2854 g Sbst.: 0.6168 CO₂, 0.1264 g H₂O.

C ₁₇ H ₁₈ N ₄ .	Ber. C	73.84,	H	5.84,	N	20.32.
C ₁₇ H ₁₈ N ₄ O.	Ber. C	69.32,	H	6.16,	N	19.08.
	Gef. » I.	70.85,	II.	71.42,	» I.	6.03, II. 6.01, » I. 19.57.

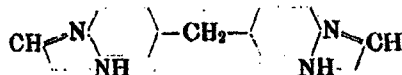
Da die Nitrats der Imidazole meist gut krystallisiren, so wurde noch das Nitrat des Di-Methylimidazols analysirt. Dasselbe zeigte die normale Zusammensetzung. Die Substanz wurde in der Hitze in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und filtrirt. Beim Erkalten schied sich das Nitrat in farblosen feinen Nadelchen ab, deren Zersetzungspunkt bei 220° liegt. Die im Vacuum getrocknete Substanz, deren Gewicht sich auch nach einstündigem Erhitzen auf 120° nicht geändert hatte, erwies sich als schwach hygroskopisch.

0.2034 g Sbst.: 0.3811 g CO₂, 0.0853 g H₂O. — 0.023 g Sbst.: 33.1 ccm N (10°, 759 mm.)

C ₁₇ H ₂₀ N ₆ O ₇ .	Ber. C	48.53,	H	4.80,	N	20.04.
C ₁₇ H ₁₈ N ₆ O ₆ .	Ber. C	50.70,	H	4.51,	N	20.93.
	Gef. »	51.11,	»	4.69,	»	20.67.

Die Analysen dieser und der im Folgenden beschriebenen Verbindungen machten einige Schwierigkeit. Es war nothwendig, diese Substanzen mit Kupferoxyd innig zu mengen und äußerst langsam zu verbrennen.

Diimidazol des Tetraamidodiphenylmethans.



Die Tetraamidobase wurde mit 4 Theilen concentrirter Ameisensäure 2 1/2 Stunden zum Sieden erhitzt und das Reactionsproduct wie das obige gereinigt und isolirt. Man erhält dasselbe aus verdünntem Alkohol in farblosen ovalen Blättchen, die sehr hygroskopisch sind. Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Substanz liegt bei

ca. 212°. Die Verbindung ist in Säuren und Alkalien löslich. Sie löst sich sehr schwer in Wasser und wird, ausser von Alkohol, von den organischen Solventien nicht aufgenommen. Aus der Lösung in warmer verdünnter Salpetersäure scheidet sich in der Kälte das in hübschen Nadeln krystallisierende, bei 230° sich zersetzende Nitrat ab.

Leider war es wegen der äusserst hygroskopischen Eigenschaft der Base nicht möglich, ihren Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt zu bestimmen. Das aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirte, im Exsiccator oder bei 115° getrocknete Chloroplatinat wurde analysirt. Es besitzt die Zusammensetzung des Imidazolderivates + 1 Mol. Wasser.

0.5207 g Sbst.: 0.1490 g Pt. — 0.2527 g Sbst.: 0.0735 g Pt.

$C_{15}H_{14}N_4O \cdot H_2PtCl_6$. Ber. 28.83. Gef. 28.62, 29.09.

$C_{15}H_{12}N_4 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. 29.62.

Das im Exsiccator getrocknete Nitrat des Methylendibenzimidazols, welches auch nach einstündigem Erhitzen auf 115° keine Gewichtsabnahme zeigte, hat dagegen normale Zusammensetzung:

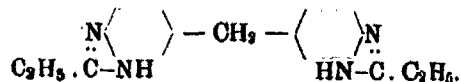
0.1811 g Sbst.: 0.3225 g CO_2 , 0.0672 g H_2O . — 0.1805 g Sbst.: 35.1 ccm N (23°, 763 mm.)

$C_{15}H_{16}N_6O_7$. Ber. C 45.88, H 4.11, N 21.47.

$C_{15}H_{14}N_6O_6$. Ber. C 48.09, H 3.77, N 22.50.

Gef. » 48.57, » 4.15, » 22.17.

Di- μ -Aethylimidazol des Tetraamidodiphenylmethans.



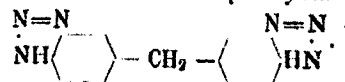
Die Tetraamidobase wurde mit Propionsäure in gleicher Weise wie mit Ameisensäure behandelt. Die Substanz, welche aus verdünntem Alkohol in dicken, farblosen Prismen krystallisirt, stellt im trocknen Zustande ein schweres, sandiges Pulver dar vom Schmp. 263–264°. In Alkohol und verdünnten Säuren ist es leicht löslich, während es selbst von starker Natronlauge beim Erhitzen kaum aufgenommen wird. Unlöslich ist die Verbindung in Wasser, Aceton, Aether, Benzol. Das Nitrat krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln vom Zersetzungspunkt 212°. Das Platinsalz, hellgelbe, prismatische Krystalle, ist in Wasser unlöslich und wird in der Wärme von starker Salzsäure nur schwer gelöst. Das Di- μ -Aethylimidazol besitzt die normale Zusammensetzung:

I. 0.2814 g Sbst.: 0.6388 g CO_2 , 0.1407 g H_2O . — II. 0.2007 g Sbst.: 31.1 ccm N (15°, 759 mm).

$C_{16}H_{20}N_4$. Ber. C 74.92, H 6.62, N 18.45.

Gef. » 75.30, » 6.81, » 18.22.

Diazimid aus Tetraamidodiphenylmethan,



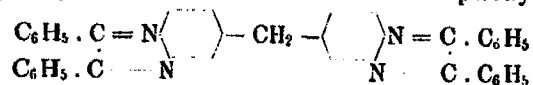
3 g der Base werden unter mässigem Erwärmen in 20 g 25-procentiger Schwefelsäure und 20 g Wasser gelöst. Die mit Eiswasser gekühlte Lösung verdünnt man noch mit 200 ccm Wasser und versetzt sie dann allmählich unter fortwährendem Umschütteln mit einer 10-procentigen, wässrigen Lösung von Natriumnitrit (2 Mol.-Gew.). Nach und nach scheiden sich, neben einem dunkeln Harze, weisse krystallinische Flocken aus. Schliesslich erhitzt man zum Sieden und kocht nach dem Zusatze von viel Thierkohle noch etwa zehn Minuten, filtrirt und fällt aus der Flüssigkeit mit Wasser eine röthlich gefärbte Substanz. Wird die schwefelsaure Lösung derselben mehrere Male auf diese Weise behandelt, so erhält man die Verbindung in völlig farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln. Aus der auf dem Filter zurückgebliebenen Schmiere kann durch mehrmaliges Kochen ihrer schwefelsauren Lösung mit Thierkohle noch reines Product gewonnen werden. Das Diazimid erweicht bei 150°, schmilzt bei 155° zu einer gelben, trüben Flüssigkeit, die bei etwa 230° klar wird und sich dann zersetzt.

I. 0.1290 g Sbst.: 0.2935 g CO₂, 0.0450 g H₂O. — II. 0.1274 g Sbst.: 37.4 N (22° 754 mm).

C₁₃H₁₀N₆. Ber. C 62.32, H 4.03, N 33.65.
Gef. » 62.06, » 3.90, » 33.22.

Die Verbindung stellt eine schwache Base dar, welche in heisser verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löslich ist. Sie löst sich ferner in Natroulauge und wird aus der alkalischen Lösung in der Kälte durch verdünnte Säuren gefällt. Die Substanz ist unlöslich in Aether, Benzol, Aceton, schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure.

Tetraphenyl-dichinoxalin des Tetraamido-di-phenylmethans.



Man löst 2 g der Tetraamidobase in 30 ccm Alkohol unter Erwärmen auf und fügt 4 g Benzil (2 Mol.-Gew.) in alkoholischer Lösung hinzu. Schon nach wenigen Minuten trübt sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung eines weissgelben, flockigen Niederschlages. Nach weiterem 1/2-stündigen Erhitzen auf dem Wasserbade filtrirt man heiss und kocht den Niederschlag mit wenig Eisessig aus. Das so erhaltene Product krystallisirt aus alkoholischem Chloroform oder Phenol in kurzen, zu garbenförmigen Büscheln vereinigten, farblosen Nadeln aus. Die Verbindung schmilzt zwischen 245 und 247°. Sie ist un-

löslich in Wasser, Benzol, Aceton und fast unlöslich in Alkohol. Heisser Eisessig löst die Substanz gleichfalls nur schwierig. Chloroform und Phenol lösen sie, besonders in der Wärme, leicht. Der Körper hat die Eigenschaft einer Chinoxalinbase, indem er concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure eine intensive Rothfärbung ertheilt.

I. 0.1586 g Sbst.: 0.4953 g CO₂, 0.0711 g H₂O. — II. 0.2069 g Sbst.: 18 ccm N (26°, 760 mm).

C₄₁H₂₃N₄. Ber. C 85.36, H 4.90, N 9.74.
Gef. » 85.19, » 5.02, » 9.74.

32. Friedrich Stolz: Ueber die sogenannten Isopyrazolderivate.

(Eingegangen am 11. Januar.)

Vor Kurzem haben Bülow und Schlesinger in diesen Berichten¹⁾ einige aus Anilin-azo-diacetbernsteinsäureester erhaltene Pyrazolderivate beschrieben, von denen sie annehmen, dass sie sich von einem bisher unbekanntem Isopyrazol ableiten. Dieses Isopyrazol soll zum Pyrazol im gleichen Verhältnisse stehen wie Indazol zum Isindazol. Mir erscheint diese Annahme von Haus aus unwahrscheinlich, denn das freie Isindazol ist bis jetzt noch nicht entdeckt, und ich halte es für überaus wahrscheinlich, dass Indazol mit nicht substituirtem Isindazol identisch ist, gerade wie 3-Methylpyrazol mit 5-Methylpyrazol und 3-Phenylpyrazol mit 5-Phenylpyrazol identisch ist²⁾.

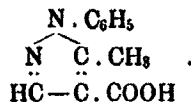
Von diesen Erwägungen ausgehend, unternahm ich es, die Beobachtungen von Bülow und Schlesinger einer Nachprüfung zu unterziehen, in der Hoffnung, eine andere Erklärung für die mitgetheilten Thatsachen zu finden. Dies ist mir auch gelungen durch die Beobachtung, dass die Bülow'sche Phenylmethylisopyrazoldicarbonsäure bei vorsichtigem Erhitzen zunächst nur ein Molekül Kohlendioxyd abspaltet und in eine Phenylmethylpyrazolcarbonsäure von genau bekannter Constitution übergeht.

Der Anilin-azo-diacetbernsteinsäureester kann, wie Bülow (l. c.) auseinandersetzt, nach zwei verschiedenen Schemata unter Abspaltung von Essigsäure in Phenylmethylpyrazoldicarbonsäureester übergehen; erstens unter Bildung von 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3.4-dicarbonsäureester, zweitens unter Bildung von 1-Phenyl-3-methylisopyrazol-4.5d-icarbonsäureester. Den ersten, näher liegenden Verlauf verwarf

¹⁾ Diese Berichte 32, 2880 ff.

²⁾ Knorr, Ann. d. Chem. 229, 188; 254. Diese Berichte 28, 696.

Bülow, weil die aus dem Dicarbonsäureester durch Verseifen erhaltene Dicarbonsäure verschieden war von der schon bekannten 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3.4-dicarbonsäure. Knorr und Laubmann¹⁾ geben für diese Säure den Schmp. 198° an, während Bülow's Dicarbonsäure bei 247° schmilzt. Nun habe ich gefunden, dass die nach Bülow dargestellte sogenannte Phenylmethylisopyrazoldicarbonsäure bei vorsichtiger Kohlensäureabspaltung²⁾ zunächst eine Phenylmethylpyrazolmonocarbonsäure liefert und dass diese identisch ist mit der von Claisen entdeckten 1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure³⁾,



Mit der Bildung dieser Säure ergibt sich ohne Weiteres die Constitution der von Bülow und Schlesinger beschriebenen Pyrazol-derivate.

Die »1-Phenyl-3-methylisopyrazol-4.5-dicarbonsäure« von Bülow und Schlesinger ist als 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3.4-dicarbonsäure zu bezeichnen und das »1-Phenyl-3-methylisopyrazol« ist identisch mit dem bekannten flüssigen 1-Phenyl-5-methylpyrazol. Die Bezeichnung »Isopyrazol« ist somit solange unangebracht, als ein Beweis für die Existenz eines Isopyrazols oder eines Derivats desselben nicht erbracht ist.

Die abweichenden Schmelzpunktsangaben für die 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3.4-dicarbonsäure (Knorr und Laubmann 198°; Bülow und Schlesinger 247°) erkläre ich mir damit, dass die Säure von Knorr und Laubmann, die durch Oxydation aus der 1-Phenyl-3.5-dimethylpyrazol-4-carbonsäure erhalten wurde, verunreinigt war mit der isomeren Säure, da ja bei der Oxydation sowohl die Methylgruppe in Stellung 3 wie in Stellung 5 zu Carboxyl oxydiert werden kann.

Ich habe zunächst genau nach den Angaben von Bülow und Schlesinger den Anilin-azo-diacetbernsteinsäureester dargestellt und diesen durch Kochen mit Wasser in den »Phenylmethylisopyrazol-dicarbonsäureester« übergeführt. Letzterer wurde in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel zeigte, ganz

¹⁾ Diese Berichte 22, 172.

²⁾ Es ist bekannt, dass Carboxyl in Stellung 4 im Pyrazolring schwerer als in Stellung 3 oder 5 abgespalten wird. Vergl. Knorr und Laubmann, diese Berichte 22, 179 und Claisen, Ann. d. Chem. 278, 269; 295, 313.

³⁾ Ann. d. Chem. 278, 271; 295, 312.

wie Bülow und Schlesinger angeben, keine Neigung zum Krystallisiren, wurde aber nach dem Uebergiessen mit flüssiger Luft fest, schmolz jedoch bei gewöhnlicher Temperatur wieder und fing dann sofort an zu krystallisiren. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, zeigte die Substanz den von Bülow und Schlesinger angegebenen Schmelzpunkt von 51.5° . Durch Verseifen lieferte der Ester die bei 247° schmelzende Dicarbonsäure.

Aus dem Anilin-azo-diacetbernsteinsäureester erhielt ich bei vorsichtigem Verseifen eine Säure, die bei 185° schmolz und aus verdünntem Alkohol in Nadelchen krystallisirte. Beim Esterificiren mit Alkohol und Schwefelsäure ging sie in den bei 51.5° schmelzenden Ester über; aus Letzterem wurde durch Verseifen die bei 247° schmelzende Säure erhalten. Eine Titration mit Normalalkali ergab, dass die bei 185° schmelzende Säure der saure Aethylester der Phenylmethylpyrazoldicarbonsäure war. Aeq.-Gew. gefunden 270, berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O_4$ 274. Das Aeq.-Gew. der Phenylmethylpyrazoldicarbonsäure beträgt 123.

Die reine, bei 247° schmelzende Phenylmethylpyrazoldicarbonsäure wurde, um Kohlensäure abzuspalten, aus einer kleinen Retorte destillirt. Bülow und Schlesinger erhielten dabei ein Oel und zugleich eine geringe Menge krystallisirter Substanz. Ich erhielt überwiegend ein krystallisirendes Destillat, das von etwas Oel begleitet war. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wurde die feste Substanz gereinigt; sie bildete dann farblose Blättchen, die mit Ligroin gewaschen bei 166° schmolzen. Analyse:

$C_{11}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 65.34, H 4.95, N 13.86.
Gef. » 65.4, » 5.05, » 14.08.

In heissem Wasser ist dieser Körper ziemlich löslich, die wässrige Lösung reagirt sauer. Die Titration ergab ein Mol.-Gew. von 203.6; für die Formel einer Phenylmethylpyrazolcarbonsäure berechnet sich 202.

Diese Säure erwies sich also identisch mit der von Claisen aus Oxymethylenacetessigester dargestellten 1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure. Zum Vergleich diente eine aus einem Claisen'schen Originalpräparat von 1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäureäthylester dargestellte Phenylmethylpyrazolcarbonsäure.

Das bei der Destillation der Dicarbonsäure erhaltene Oel wurde durch Waschen mit Sodalösung von Säure befreit und durch Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr im Wasserbad in das Jodmethylat übergeführt. Letzteres zeigte übereinstimmend mit einem Präparat von 1-Phenyl-5-methylpyrazoljodmethylat den Schmp. 282° . Da diese Jodmethylate beim Erhitzen unter Zerfall in Pyrazolbase und Jodmethyl schmelzen, kann der Schmelzpunkt bei raschem oder

langsamem Erwärmen höher oder niedriger gefunden werden, weshalb sie sich auch nicht besonders zum Nachweis der Identität oder Verschiedenheit eignen, wenn man nicht ein Controllpräparat zum Vergleich benutzen kann.

Höchst a. M., Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

**33. Robert Behrend und Hermann Schreiber:
Ueber Bromaminocrotonsäureester.**

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. Januar.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte (32, 3573) findet sich eine interessante Abhandlung der HHrn. Chattaway und Orton: Ueber substituirte Stickstoffbromide und ihre Beziehung zur Bromsubstitution in Aniliden und Anilinen. Wir sehen uns dadurch zu der kurzen Mittheilung veranlasst, dass wir gelegentlich synthetischer Versuche ganz analoge Verbindungen und Reactionen wie die dort beschriebenen kennen gelernt haben.

Bringt man Acetbromamid und β -Aminocrotonsäureester in ätherischer Lösung zusammen, so scheidet sich alsbald Acetamid ab und die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten derbe, in Wasser unlösliche Krystalle.

Aus heissem Petroläther krystallisirt die Substanz theils in derben Prismen, theils in sehr feinen Nadelchen, welche beide die Zusammensetzung des Bromaminocrotonsäureesters besitzen.

$C_6H_{10}O_2NBr$. Ber. C 34.62, H 4.81, N 6.73, Br 38.46.

Prismen gef. » 34.63, » 5.16, » 7.15, 38.20.

Nadeln gef. » 7.28, » 37.95.

Beide Isomeren schmelzen bei 72–74°, indem sie in ein Gemisch der beiden Stoffe übergehen, welches sich nach dem Erstarren bereits bei etwa 50° verflüssigt. Denselben Schmelzpunkt zeigt auch das aus den reinen Prismen und Nadeln durch Zusammenreiben hergestellte Gemisch. Unter Petroläther dem Sonnenlicht ausgesetzt verwandeln sich die Nadeln sehr schnell und vollständig in die Prismen.

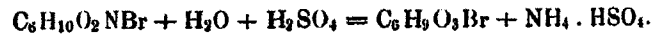
Das Acetbromid hat also im Sinne der Gleichung,

$C_6H_{11}O_2N + CH_3CO.NHBr = C_6H_{10}O_2NBr + CH_3CO.NH_2$,
bromirend auf den Aminocrotonsäureester gewirkt. Analoge Fälle sind aus der Literatur bekannt.

Das Brom ist in der Verbindung an Stickstoff gebunden, wie sich aus dem Verhalten gegen angesäuerte Jodkaliumlösung ergibt, aus welcher nahezu die für 2 Atome berechnete Menge Jod in Freiheit gesetzt wird.

Der Bromaminocrotonsäureester kann auch durch Einwirkung von Natriumhypobromit auf Aminocrotonsäureester in guter Ausbeute erhalten werden.

Uebergießt man den Ester mit verdünnter Schwefelsäure, so verflüssigt er sich schon in der Kälte unter fast glatter Bildung von Ammoniak und Bromacetessigester.



$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$. Ber. C 34.88, H 4.29, Br 38.27.

Gef. » 34.63, » 3.95, » 38.11.

Bei der Reaction entsteht nur α -Bromacetessigester und keine γ -Verbindung. Behandelt man den Ester in wässriger Lösung mit Thioharnstoff, so erhält man in reichlicher Menge den bei 175° schmelzenden Methylamidothiazolcarbonsäureester (Ber. S 17.50. Gef. S 17.08). Von dem isomeren μ -Amidothiazyllessigester konnte keine Spur aufgefunden werden.

Der Vorgang steht in völliger Analogie zu der von Chattaway und Orton beobachteten Umwandlung der Stickstoffbromide in im Kern bromirte Körper, indem sich wohl zunächst β -Amino- α -Bromcrotonsäureester bildet, welcher dann weiter in Ammoniak und α -Bromacetessigester zerfällt.

Durch Einwirkung von Acetchloramid oder Natriumhypochlorit auf Aminocrotonsäureester haben wir auch den bei 53° schmelzenden Chloraminocrotonsäureester erhalten. Von einer Ausdehnung der Untersuchung auf andere Stickstoffverbindungen sehen wir mit Rücksicht auf die Arbeiten von Chattaway und Orton ab.

Organ.-Chem. Laborat. der Technischen Hochschule Hannover.

34. R. Albert und Ed. Buchner: Hefepresssaft und Fällungsmittel.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 8. Januar von Hrn. Ed. Buchner.)

Ueber die Natur des gährwirksamen Agens im Hefepresssaft konnte das Verhalten desselben gegen gewisse Fällungsmittel, insbesondere gegen Alkohol, vielleicht Aufschluss geben. Lebende Protoplasmasplitter müssten durch Alkohol auf's Schwerste geschädigt werden. Dagegen haben Payen und Persoz bereits 1832 aus wässrigem Malzauszug durch Zusatz von Alkohol wirksame Diastase gefällt. Auch die anderen Enzyme verhalten sich ähnlich; die

Vollständigkeit der Fällung hängt dabei nicht allein von der Alkoholmenge, sondern besonders auch von der Quantität im wässrigen Auszug vorhandener, durch Alkohol fällbarer Beimengungen ab, sodass die Enzyme, selbst in verdünntem Alkohol nicht unlöslich, zum Theil durch die übrigen gefällten Stoffe mechanisch niedergelassen werden scheinen; längere Berührung des Niederschlages mit dem Alkohol ist zu vermeiden, da sie die Wirksamkeit der Fällung und ihre Löslichkeit in Wasser vermindert¹⁾.

Wie schon früher erwähnt, gelingt es, durch zwölf Volumina Alkohol ein gährwirksames Product aus Hefepresssaft auszufällen²⁾; ausführliche Versuche haben nun gezeigt, dass es auf diesem Wege, insbesondere wenn an Stelle von Alkohol eine Alkohol-Aether-Mischung angewandt wird, möglich ist, die gesammte Zymase ohne Verlust an Gährkraft in trocknen Zustand überzuführen; sie geht nach dieser Behandlung allerdings in Wasser nur langsam wieder in Lösung, sodass die volle Wirkung nur erhalten wird, wenn man den Niederschlag in Wasser suspendirt, ohne zu filtriren. Die Zymase verhält sich demnach gegenüber Alkohol genau wie die übrigen Enzyme³⁾.

Voran seien noch zwei Versuche über Fällung des Hefepresssaftes durch Aceton gestellt, welche Hr. Dr. Rudolf Rapp in München ausgeführt und uns zur Veröffentlichung freundlichst überlassen hat; nach dem günstigeren derselben ist etwas mehr als die Hälfte des Agens bei der Acetonfällung gährwirksam geblieben. Ueber die Fällbarkeit der Zymase mit Hülfe anorganischer Niederschläge im Presssaft soll später berichtet werden.

Fällung durch Aceton.

Je 100 ccm Presssaft wurden in 200 bzw. 400 ccm Aceton (Kahlbaum) eingetragen, der Niederschlag sofort abgesaugt und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet; die Ausbeute betrug 10.4 bzw. 11.0 g. Zur Bestimmung der Gährkraft wurden 2.1 bzw. 2.2 g Trockensubstanz suspendirt in 18 ccm Wasser unter Zusatz von 8 g Rohrzucker und 0.2 ccm Toluol. Temperatur 13–14°. Als Controlle kam die entsprechende Menge (je 20 ccm) des frischen Hefepresssaftes unter Zusatz von 8 g Rohrzucker und 0.2 ccm Toluol zur Aufstellung.

¹⁾ Vgl. Duclaux, *Traité de Microbiologie*, Paris 1899, II, 100.

²⁾ Buchner, *diese Berichte* 30, 1112; Buchner und Rapp, *ebenda* 30, 2671.

³⁾ Dass im Presssaft erzeugte Niederschläge die Zymase mit niederreißen, hat auch J. Reynolds Green, *Annals of Botany* 12 (1898), 497 beobachtet.

Datum		gebildetes Kohlendioxyd in g nach Stunden			
		16	40	64	88
28. IV. 99	100ccm Presssaft eingetragen in 200 ccm Aceton	0.10	—	0.36	—
"	Hefepresssaft vor Acetonzusatz	0.31	—	0.90	—
5. XII. 99	100ccm Presssaft eingetragen in 400 ccm Aceton	0.10	0.20	0.35	0.40
"	Hefepresssaft vor Acetonzusatz	0.10	0.25	0.50	0.70

Fällung durch Alkohol und durch Alkohol-Aether.

Nach mehreren Versuchen¹⁾ hat es sich am vortheilhaftesten erwiesen, 50 ccm Presssaft unter starkem Umrühren mittels Rührwerks einfließen zu lassen in 600 ccm Alkohol abs. (nicht in Sprit) oder noch besser in 400 ccm Alkohol + 200 ccm Aether; der Niederschlag wird sofort abgesaugt, mit Alkohol und schliesslich mit Aether gründlich gewaschen und möglichst rasch (6 Min. nach Beginn des Eintragens) in einen Vacuumexsiccator über Schwefelsäure gebracht. Man erhält eine fast weisse, krümelig-poröse Masse (5—7 g), die in Wasser nur mehr zum Theil löslich ist. Um die Auflösung zu erleichtern, zerreibt man das Pulver mit der 4—5-fachen Gewichtsmenge Quarzsand. Die Löslichkeitsverhältnisse des Niederschlags in Glycerin sollen noch geprüft werden.

Zur Bestimmung der Gährkraft wurde in einigen Fällen die 20 ccm Presssaftentsprechende Menge Trockensubstanz (2.6 bzw. 2.9 g), nachdem sie mit Sand zerrieben war, direct in 18 ccm Wasser suspendirt und 8 g Rohrzucker zugesetzt. Bei den übrigen Versuchen dagegen zerrieb man die ganze, 50 ccm Saft entsprechende Trockensubstanz mit 20 g Quarzsand und 20 g Saccharose im Mörser, gab hierauf 45 ccm Wasser zu und filtrirte nach $\frac{1}{2}$ Stunde durch mehrere Faltenfilter; es ist merkwürdig, dass die Gährwirkung hier so langsam einsetzt und noch Zeit zum Filtriren bleibt, gerade als ob das Enzym durch die Alkoholbehandlung in eine Art von Anhydrid übergegangen wäre, welches sich erst allmählich unter Wasseraufnahme in die wirksame Form zurückverwandelt. Vom klaren, gelblich gefärbten Filtrat kamen 25 ccm in einen der auch sonst verwendeten kleinen Erlenmeyer-Kolben mit Schwefelsäurewaschfläschchen und Bunsen-Ventil zur Bestimmung des Gewichtsverlustes (es gelangten dabei 25 ccm zur Anwendung, statt wie sonst 20 ccm, weil die bei der Auflösung der Saccharose eintretende Volumzunahme zu berücksichtigen war).

¹⁾ Ueber dieselben soll in der »Wochenschrift für Brauerei« ausführlicher berichtet werden.

sichtigen ist). Bei allen in dieser Mittheilung beschriebenen Versuchen wurden als Antisepticum einige Körnchen Thymol zugesetzt¹⁾; das in den Kölbchen befindliche Kohlendioxyd wurde vor der letzten Wägung nicht durch Luft verdrängt, da die hierdurch bedingten Fehler das Resultat nicht wesentlich beeinflussen können; die Temperatur war bei den Parallelversuchen genau dieselbe, im Allgemeinen 20°. Zur Herstellung des Presssaftes wurde untergährige Bierhefe, für deren Ueberlassung wir der Norddeutschen Brauerei zu Berlin (Hrn. Braumeister Rother) zu grossem Danke verpflichtet sind, verwendet, welche nach dem Verfahren von Hayduck vorher noch regenerirt worden war²⁾.

Gährkraft der Alkoholfällungen verglichen mit derjenigen des frischen Saftes.

Datum	50 ccm Presssaft eingetragten in ccm		gebildetes Kohlendioxyd in g nach Stunden		
			20	44	68
4. XII. 1899	600 Alkohol abs.	Alkoholfällung in Wasser gelöst und filtrirt	0.17	0.28	0.33
		Hefepresssaft vor Alkoholzusatz	0.24	0.48	0.65
11. XII.	600 Alk. abs. 500 » » + 100 Aether	Alkoholfällung in Wasser gelöst und filtrirt	0.14	0.26	0.32
		Hefepresssaft vor Alkoholzusatz	0.18	0.32	0.36
12. XII.	500 Alk. abs. + 100 Aether 400 » » + 200 »	Alkoholfällung in Wasser gelöst und filtrirt	0.27	0.51	0.56
		Hefepresssaft vor Alkoholzusatz	0.32	0.64	0.75
16. XII.	600 Alk. abs. 500 » » + 100 Aether 400 » » + 200 »	Alkoholfällung in Wasser gelöst und filtrirt	0.20	0.37	0.41
		Hefepresssaft vor Alkoholzusatz	0.24	0.42	0.41
17. XII.	500 » » + 100 » 400 » » + 200 »	Alkoholfällung in Wasser gelöst und filtrirt	0.31	0.51	0.57
		Hefepresssaft vor Alkoholzusatz	0.39	0.59	0.62
31. X.	600 Alkohol abs.	Alkoholfällung in Wasser suspendirt	0.27	0.36	0.53
		Hefepresssaft vor Alkoholzusatz	0.39	0.53	0.54
17. XI.	600 Alkohol abs.	Alkoholfällung in Wasser suspendirt	0.36	0.77	1.28
		Hefepresssaft vor Alkoholzusatz	0.53	1.24	1.33

¹⁾ Vgl. R. Albert, Wochenschr. f. Brauerei 16 (1899), 487.

²⁾ Vgl. R. Albert, diese Berichte 32, 2372.

Längere Berührung mit Alkohol schädigt die Gährkraft.

Zweimal je 50 ccm frischer Presssaft wurden in 600 ccm Sprit von 96 pCt. eingetragen, in einem Falle sofort abgeseugt und getrocknet (erhalten 6.5 g Trockensubstanz), im andern 15 Stunden stehen gelassen und nun erst abgeseugt und getrocknet (erhalten ebenfalls 6.5 g Trockensubstanz). Zur Ermittlung der Gährkraft suspendierte man je 2.6 g Trockensubstanz in 18 ccm Wasser unter Zusatz von einigen Körnchen Thymol und 8 g Saccharose; zum Vergleich wurde auch die Gährkraft der entsprechenden Menge des gleichen Presssaftes vor dem Alkoholzusatz (20 ccm) festgestellt. Die Gährkraft des nur rasch gefällten Niederschlags war fast unverändert gegenüber dem frischen Saft geblieben, wogegen das 15-stündige Stehen mit Sprit sehr geschädigt hatte.

Datum	50 ccm Presssaft eingetragen in 600 ccm Sprit	gebildetes Kohlendioxyd in g nach Stunden		
		20	44	68
4. XI. 99	Alkoholfällung sogleich vom Sprit befreit, dann in Wasser suspendirt	0.28	0.33	0.52
	Alkoholfällung 15 Std. mit Sprit gestanden, dann in Wasser suspendirt	0.09	0.19	0.20
	Hefepresssaft vor der Alkoholfällung	0.39	0.53	0.54

Vom Gewicht des Alkoholniederschlags entfällt nur ein verschwindender Bruchtheil auf die Zymase.

Je 50 ccm frischer Presssaft wurden in 200 ccm Sprit von 96 pCt. (Versuch A) beziehungsweise 600 ccm Sprit (B) eingetragen; es resultirten je 6.7 g getrocknete Fällung. Beide Niederschläge wurden in 45 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von Thymol und 8 g Rohrzucker zu 20 ccm des Filtrats die Gährkraft bestimmt. Dieselbe war doppelt so gross bei B (Fällung durch viel Sprit), als bei A (Fällung durch wenig Sprit). Der erstere Niederschlag enthielt also ungefähr zweimal soviel Zymase als der letztere; trotzdem zeigten beide Niederschläge dasselbe Gewicht; die Menge der Zymase in der Fällung ist demnach so gering, dass sie nicht in Betracht kommt gegenüber dem Gewicht der übrigen Bestandtheile. Die Versuche zeigen auch, dass mehr als vier Volumina Sprit verwendet werden müssen, falls eine annähernd vollständige Fällung der Zymase beabsichtigt ist. Zum Vergleich wurde endlich die Gährkraft der entsprechenden Menge (20 ccm) desselben Presssaftes vor dem Alkoholzusatz nach Zugabe von 8 g Rohrzucker und Thymol festgestellt; das Resultat stimmt mit den oben veröffentlichten überein.

Datum	50 ccm Presssaft eingetragen in ccm	gebildetes Kohlendioxyd in g nach Stunden		
		20	41	68
17. XI. 99	200 Sprit) Alkoholfällung in Wasser	0.09	0.18	0.26
	600 Sprit) gelöst und filtrirt	0.22	0.43	0.58
	Hefepresssaft vor Alkoholzusatz	0.47	0.83	1.10

Fractionirtcs Ausfällen durch Alkohol

ist bisher erfolglos versucht worden. Je 50 ccm Presssaft wurden in 100 bzw. 200 ccm absoluten Alkohol eingetragen, die entstandenen Fällungen, welche schwache Gährkraft besaßen, abfiltrirt und das Filtrat von Neuem mit 500 bzw. 400 ccm absolutem Alkohol versetzt; hierdurch kamen nur äusserst geringe Mengen eines Niederschlages zur Abscheidung, in welchem keine Gährwirkung mehr nachzuweisen war.

Nachschrift. Im letzten Heft des Centralbl. f. Bacteriologie, II. Abth., 6 (1900), 11, Anm. 1, äussert Hr. M. W. Beyerinck in Delft: »Mit Verwunderung sehe ich aus der Literatur, dass Hr. E. Buchner noch immer die unhaltbare Meinung vertheidigt, dass es sich (bei der alkoholischen Gährung) um eine Enzymwirkung handelt«. Zunächst wird wohl Hr. Beyerinck sein Anrecht auf »Verwunderung« beweisen müssen, nachdem sich die auf der Münchener Naturforscherversammlung 1899 anwesenden Pflanzenphysiologen unter dem Vorsitz W. Pfeffer's zu Gunsten der Enzymtheorie ausgesprochen haben.

35. Eugen Bamberger und Friedr. Brady: Ueber die Einwirkung der Alkalien auf Arylhydroxylamine.

(Eing. am 15. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die unlängst¹⁾ erschienene Notiz von Jul. Schmidt: »Ueber die Reduction des Nitrobenzols mit Natrium«, in welcher der Verfasser ein Dinatriumsalz des Phenylhydroxylamins beschreibt, veranlasst uns, aus den im hiesigen Laboratorium ausgeführten, bisher unveröffentlichten Untersuchungen über aromatische Hydroxylaminbasen Einiges zur Mittheilung zu bringen.

Phenylhydroxylamin zeigt neben seinen basischen auch saure Eigenschaften; man kann sich von dieser Thatsache leicht überzeugen, wenn man das Präparat unter *peinlichstem Luftabschluss* in nicht zu verdünnte Natronlauge einträgt; es wird alsdann völlig klar und in

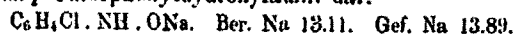
¹⁾ Diese Berichte 32, 2911. ²⁾ Näheres in seiner Dissertation.

sehr viel reichlicherer Menge als von reinem Wasser aufgenommen. Derartige Lösungen erleiden allmählich eine unten näher zu besprechende Veränderung.

Nach Versuchen, welche vor einigen Jahren mit Hrn. Tschirner ausgeführt wurden und in dessen Dissertation genauer beschrieben sind, lässt sich das Mononatriumsalz in Form eines weissen, kristallinischen Pulvers zur Abscheidung bringen, wenn man die ätherische Phenylhydroxylaminlösung kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur der Wirkung des Alkalimetalls überlässt; eine Dinatriumverbindung konnte nicht erhalten werden.



Unter analogen Versuchsbedingungen stellte Hr. Dewas²⁾ das Mononatrium-*p*-Chlorphenylhydroxylamin dar.



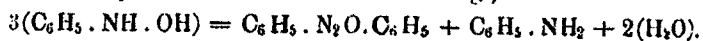
Trägt man diese Metallverbindungen in Wasser ein, so beobachtet man die nämlichen Erscheinungen, wie beim Zusammenbringen von Arylhydroxylaminen mit Aetzlaugen.

Die Wechselwirkung zwischen letzteren beiden Substanzen nimmt einen verschiedenen Verlauf, je nachdem sie sich bei Abwesenheit oder bei Gegenwart von Luft vollzieht, und je nachdem Wasser oder Alkohol als Lösungsmittel Verwendung findet.

Die

Einwirkung luftfreier, wässriger Natronlauge auf Phenylhydroxylamin

besteht in einer correlativen Oxydation und Reduction. Der Process erfolgt fast quantitativ im Sinne der Gleichung¹⁾:



Aus 6 g Phenylhydroxylamin und 160 ccm 5-procentigen Natrons, welche mehr als ein halbes Jahr mit einander in Berührung waren, wurden beispielsweise 3.5 g Azoxybenzol und 1.5 g Anilin erhalten, während sich 3.63 g bzw. 1.7 g berechnen. Hält man die Luft vollständig fern, so entsteht keine Spur Nitrobenzol; der von uns benutzte Apparat gestattete den absoluten Sauerstoffausschluss für unbegrenzte Reactionsdauer.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit wächst rasch mit der Concentration der Lauge: während ein mit obigem identischer Ansatz nach 3 $\frac{1}{2}$ -monatlichem Stehen noch erhebliche Quantitäten unveränderten

¹⁾ Vgl. auch Blaskopf's Dissertation, Wien 1895. Beim Arbeiten mit Arylhydroxylaminen und auch mit Nitrosokörpern begegnet man den Azoxyverbindungen auf Schritt und Tritt. Ich bin durch langjährige Beschäftigung mit diesem Gegenstand zu der Ueberzeugung gelangt, dass die Azoxykörper stets secundär — nämlich durch Wechselwirkung des Hydroxylamins mit dem Nitrosoaryl — erzeugt werden.

Phenylhydroxylamins aufwies, waren 6 g des Letzteren nach 21-tägigem Stehen vollständig zerstört, als dieselbe Menge Aetznatron in Form einer 25-procentigen Lösung zur Einwirkung gelangte.

Auch die absolute Menge des Alkalis beschleunigt die Reaction; 5.3 g Phenylhydroxylamin zeigten sich nach viertägiger, unter Sauerstoffabschluss durchgeführter Behandlung mit 100 ccm 25-procentigen Natrons bis auf die letzte Spur umgewandelt. Neben 2.65 g Azoxybenzol und 1.25 g Anilin fanden sich in Spuren vor: *p*-Amidophenol, saure Substanzen, Wasserstoffsuperoxyd und Nitrobenzol; letztere beiden offenbar in Folge ungenügenden Luftabschlusses (vgl. die kürzlich¹⁾ in dieser Zeitschrift erschienene Mittheilung).

Zwei in Orthostellung zur Hydroxylamingruppe befindliche Methylradicale wirken auf die Beständigkeit des Moleküls gegenüber dem Angriff der Alkalien in günstigem Sinne ein: 5 g 1.3-Dimethyl-2-phenylhydroxylamin zeigten sich nach 14-tägiger, unter Luftabschluss und bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführter Behandlung mit 120 ccm 25-procentigen Natrons fast unverändert, obwohl sie etwa 90 Stunden lang auf der Maschine durchgeschüttelt wurden. (Tritt die Luft hinzu, so erfolgt ziemlich rasche Oxydation zu Nitrosoxytol, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NO} \cdot \overset{3}{CH_3}$.)

Anders — nämlich zur Hauptsache im Sinne eines reinen Oxydationsprocesses — verläuft

Die Einwirkung wässriger Natronlauge auf Phenylhydroxylamin bei Luftzutritt.

Sie führt im Wesentlichen zur Bildung von Azoxybenzol und Nitrobenzol. Näheres findet sich in einer kürzlich erschienenen Mittheilung¹⁾. Man beachte den enormen Unterschied in der Geschwindigkeit der bei Luftabschluss und bei Luftzutritt vor sich gehenden Reactionen; dort handelt es sich um Monate, hier um Stunden. Wässrige Phenylhydroxylaminlösung absorbirt bei Gegenwart von Hydroxylionen den Sauerstoff so rasch²⁾, dass dieselbe sicherlich für gasanalytische Zwecke Verwendung finden könnte.

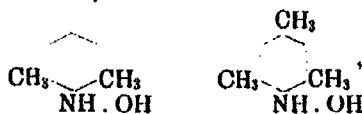
Ob man verdünnte oder concentrirte Lauge anwendet, ob man den Sauerstoff ausschliesst oder nicht — Azoxybenzol entsteht auf alle Fälle; dasselbe ist aber zweifellos secundärer Natur, durch Ein-

¹⁾ Diese Berichte 33, 113. Dort ist auch die Ursache der von den Hydroxylionen ausgehenden Reactionsbeeinflussung erörtert.

²⁾ Sobald man Aetzlauge zu einer wässrigen Phenylhydroxylaminlösung bei Luftgegenwart hinzufügt, bildet sich eine nach Nitrobenzol riechende Emulsion.

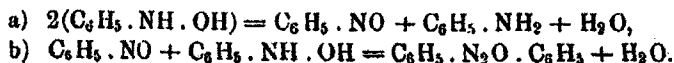
wirkung primär erzeugten Nitrosobenzols auf noch unverändertes Ausgangsmaterial erzeugt; bei der Zersetzung des *p*-Tolyhydroxylamins durch Natron konnte die Entstehung des Nitrosotoluols direct nachgewiesen werden¹⁾.

Die zwei orthodimethylirten Basen



von welchen die Erstere nur in sehr geringem Betrage und langsam, die Letztere überhaupt nicht durch das zugehörige Nitrosoryl in die correspondirende Azoxyverbindung umgewandelt wird, bilden bei der Behandlung mit Natron und Luft gar keine Azoxykörper, sondern an ihrer Stelle Nitrosoxytol bzw. Nitrosomesitylen.

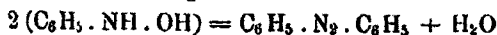
Obige Gleichung ist sicherlich in folgende Partialgleichungen aufzulösen:



Der zuvor erörterten Alkaliwirkung unterliegen alle bisher untersuchten *p*-Arylhydroxylamine²⁾; Näheres findet man in den Inauguraldissertationen der HHrn. Blaskopf, L'Orsa, Stiegelmann, Tersarkissjan, Feilmann, Dewas (1896—1899).

Die Einwirkung äthylalkoholischen Kalis auf Phenylhydroxylamin

führt im Sinne der Gleichung



zur Bildung von Azobenzol; statt der berechneten 4.17 g fanden sich 3.9 g vor, nachdem 5 g Phenylhydroxylamin 10 Tage lang in 120 cem 10-procentigen alkoholischen Kalis bei gewöhnlicher Temperatur in einer Wasserstoffatmosphäre verweilt hatten.

Methylalkoholisches Kali wirkt in gleicher Weise wie äthylalkoholisches auf Phenylhydroxylamin ein; nur waren in diesem Fall neben Azobenzol saure Substanzen, Nitrobenzol und Anilin — alle drei nur in Spuren — constatirbar.

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

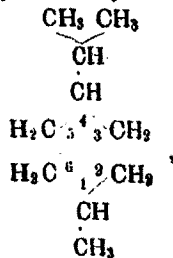
¹⁾ L'Orsa, Dissert. p. 34.

²⁾ Dass die diorthomethylirten gegen luftfreie Laugo auffallend beständig sind, ist bereits erwähnt.

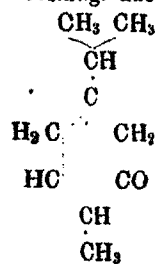
36. F. W. Semmler: Ueber Tanacetone und seine Derivate.

(Eingegangen am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries).

Aus Versuchen, welche über die Constitution des Carvo-Tanacetons. $C_{10}H_{16}O$ — erhalten durch Erhitzen von Tanacetone im Rohr — angestellt wurden und über welche später berichtet werden wird, hat sich ergeben, dass das Kohlenstoffatom 4 des im Tanacetone unzweifelhaft vorkommenden hydrirten Cymolskelettes,



an der früher¹⁾ erwiesenen Brückenbindung theilhaft sein muss. Demnach ist die Formel für das Tanacetone etwas zu modificiren und, wie die folgenden Versuche bestätigen haben, umzuändern in:



Es befindet sich also im Tanacetone, ein Sechs-, Fünf-, und Drei-Ring; diese eigenthümliche Configuration dürfte auch die eigenthümlichen, in vieler Beziehung von der Regel abweichenden, physikalischen Constanten des Tanacetons erklären.

Isothujon.

Lassen wir die Frage nach der vollkommenen Identität von Tanacetone und Thujon an dieser Stelle unberücksichtigt, so ist zweifellos erwiesen, dass das Umwandlungsproduct, welches beide Körper durch Behandlung mit Säuren geben, nämlich das Isothujon, in allen Fällen identisch ist.²⁾ Reducirt man das Isothujon in bekannter Weise mit Natrium und Alkohol, so erhält man den Thujamenthylalkohol. $C_{10}H_{20}O$, welcher seinerseits durch Oxydation das Thujamenthon, $C_{10}H_{18}O$, liefert. Von diesem Thujamenthon ist erwiesen, dass es

¹⁾ Vergl. diese Berichte 27, 895; 30, 429.

²⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 286, 101.

nicht identisch ist mit dem Tetrahydrocarvon; hieraus folgere ich, dass das Isothujon schon nicht mehr dem hydrirten Cymoltypus wie das Ausgangsmaterial — Tanaceton — angehören kann. Da sich aus der Constitution des Isothujons rückwärts Schlüsse ziehen lassen auf die Constitution des Tanacetons, so habe ich Ersteres in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen.

Um die Constitution des Isothujons zu beweisen, wurde dasselbe einer vorsichtigen Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen; auch Wallach¹⁾ hat diesen Weg eingeschlagen; jedoch decken sich unsere beiderseitigen Resultate nicht ganz.

Verfährt man bei der Oxydation in der üblichen Weise, so erhält man bei der Verarbeitung von Säuren einen Aetherrückstand, welcher unter Wasserabspaltung bei ca. 273° siedet und allmählich fest wird: Schmp. der Krystalle 43°.

$C_{10}H_{16}O_3$. Ber. C 65.22, H 8.53.

Gef. » 64.85, » 8.53.

Dieser Körper ist nun, obwohl er allmählich vermöge seiner eigenthümlichen Constitution an Soda geht, keine Säure, sondern ein Ketolacton. Mit Hydroxylamin resultirt ein Oxim, $C_{10}H_{16}O_2:N.OH$, Schmp. 155°.

Ber. C 59.71, H 8.58.

Gef. » 59.91, » 8.51.

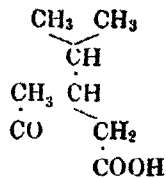
Genau denselben Körper, $C_{10}H_{16}O_3$; erhält man, wenn man Thujamenthon, $C_{10}H_{18}O$, mit Bichromat und Schwefelsäure oxydirt.¹⁾ In der Kälte lässt sich der Körper mit Natronlauge nicht titriren, dagegen in der Wärme übereinstimmend mit seiner Lactonnatur.

Oxydirt man dieses Ketolacton weiter, so erhält man eine Säure, welche bei der Analyse folgende Daten gab:

$C_8H_{14}O_3$. Ber. C 60.76, H 8.85.

Gef. » 60.51, » 8.95.

Obwohl die Säure mit Hydroxylamin reagirt, konnte leider kein festes Oxim erhalten werden. Da diese Säure mit alkalischer Bromlösung Isopropylbernsteinsäure giebt, welche auch Wallach (l. c.) aus seinem Oxydationsproducte, $C_{10}H_{16}O_3$, bereits erhalten hat, so spreche ich sie als Isopropylävalinsäure an:



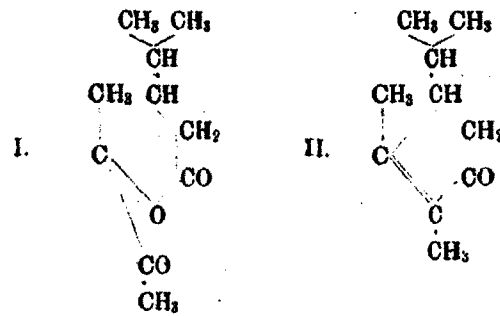
Spec. Gewicht = 1.05 bei 20°.

n. = 1.4569.

¹⁾ Diese Berichte 30, 427.

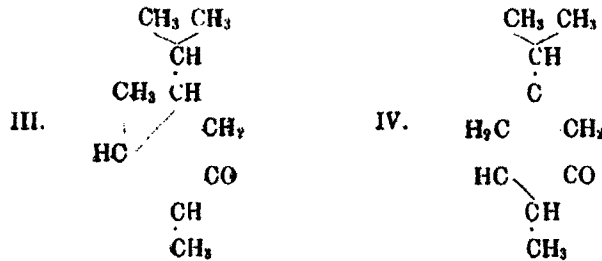
²⁾ Vergl. Wallach (l. c.).

Da diese Isopropylävalinsäure 2 Kohlenstoffatome weniger enthält, als das Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$, so kann diesem nur einzig und allein die Formel I zukommen:



Da ferner die Stellung der Kohlenoxydgruppe im Tanacetone sowohl als auch demnach im Isothujone bekannt ist, so kann Letzterem nur Formel II zukommen.

Daher enthält das Isothujone einen Fünfring, kann demnach auch bei der Reduction zum Thujamenthone keinen Cymolabkömmling mehr geben; Thujamenthone besitzt also Formel III:



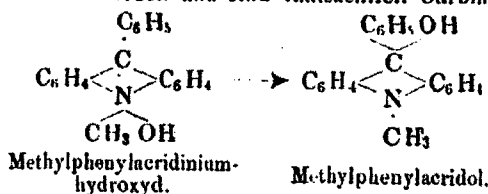
Bei der Isomerisation vom Tanacetone zum Isothujone ist demnach der Dreiring im Tanacetone aufgegangen zunächst unter Wasseranlagerung; mit diesen Ergebnissen deckt sich die Formel IV für Tanacetone.

Greifswald, im Januar 1900.

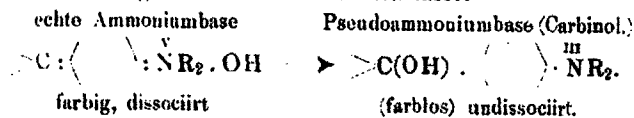
37. A. Hantzsch und G. Osswald. Ueber die Umwandlung von Farbbasen in Pseudoammonium-Hydrate, -Cyanide und -Sulfonsäuren.

(Eingegangen am 18. Januar.)

Wie A. Hantzsch und Kalb¹⁾ gefunden haben, werden aus den Halogenalkylaten der Acridinreihe zuerst die echten, dem Kali gleichwerthigen, sehr stark dissociirten Ammoniumbasen erhalten, welche sich aber in wässriger Lösung sehr rasch in isomere, wasserunlösliche Nichtelektrolyte umwandeln. Letztere entstehen durch Wanderung des Hydroxyls vom Ammoniumstickstoff an ein Kohlenstoffatom unter Lösung einer mehrfachen oder ringförmigen Bindung; diese bisher für echte Ammoniumhydrate gehaltenen Stoffe sind als Pseudoammoniumhydrate bezeichnet worden und sind thatsächlich Carbinole:



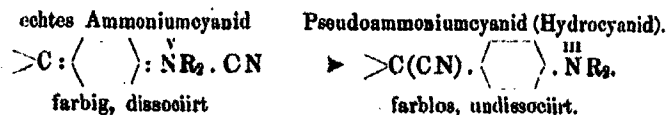
Ganz ähnliche Erscheinungen finden sich, wie in dieser Arbeit gezeigt werden wird, bei sehr vielen Farbstoffen vom Typus chinoïder Ammoniumsalze. Die aus ihnen entstehenden Basen sind primär echte, farbige Ammoniumbasen vom Dissociationsgrade des Kalis, deren Ammonium-Ion also noch die ursprüngliche chinoïde Atomgruppierung besitzt; aber die meisten dieser Basen wandeln sich in derselben Weise wie die echten Acridiniumbasen bereits in Lösung mehr oder minder rasch in nicht leitende, nicht lösliche, farblose »Pseudo-Farbstoffbasen« um, welche vielfach (aber nicht immer), z. B. in der Triphenylmethanreihe, mit den bereits bekannten Carbinolen identisch sind. Aehnlich wie in der Acridinreihe die Meso-Bindung aufgehoben wird, so wird hier die chinoïde Bindung in die gewöhnliche Benzolbindung verwandelt, was sich für die wichtigsten hierher gehörigen Farbstoffbasen folgendermassen darstellen lässt:



Entsprechend der Umlagerung der Hydroxylverbindungen verhalten sich auch die Cyanverbindungen; aus den echten farbigen Ammoniumchloriden entstehen zuerst in Wasser lösliche, völlig dissociirte und etwas hydrolysirte Ammoniumcyanide, welche dem Kaliumcyanid

¹⁾ Diese Berichte 32, 3109.

durchaus entsprechen und sich langsam in indifferente, nicht leitende und nicht in Wasser lösliche Cyanide — die zum Theil bereits bekannt waren — umwandeln:

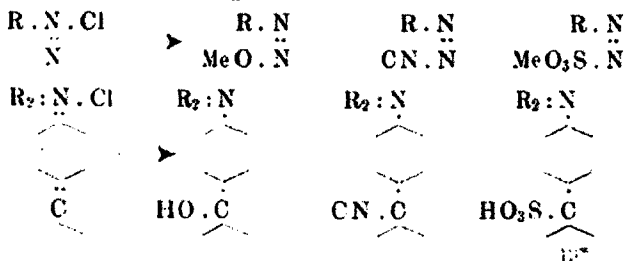


Das Cyan wandert also in demselben Sinne wie das Hydroxyl.

Endlich ist es auch gelungen, Schwefeldioxydadditionsproducte aus einigen Farbstoffen herzustellen, welche nicht farbig sind, also nicht dem chinoiden Ammoniumtypus, sondern nur dem farblosen Carbinoltypus entsprechen können und damit die den Hydroxyl- bzw. Cyan-Derivaten des Pseudotypus constitutiv entsprechenden »Pseudoammoniumsulfite« darstellen. Sie besitzen also nicht die Constitution echter chinoider Ammoniumsulfite (1), welche farbig sein müssten, sondern die von Sulfonsäuren vom Carbinoltypus (2).



Mit dem Nachweis solcher, bisher noch nicht bekannter Sulfonsäuren ist die Parallele zwischen der Umwandlung der Diazoniumsalze in die constitutiv verschiedenen, normalen oder Syn-Diazoverbindungen (Pseudodiazoniumverbindungen) und der chinoiden Ammoniumfarbstoffe in die constitutiv verschiedenen Pseudoammoniumverbindungen vollständig; denn nunmehr sind nicht nur die den normalen Diazotaten und Diazocyaniden entsprechenden Carbinole und Cyanide, sondern auch die den normalen Diazosulfonaten entsprechenden Sulfonsäuren vom Carbinoltypus bekannt. So gehen also auf analoge Weise Diazoniumsalze und viele Farbstoffsalze durch Alkalien, Kaliumcyanid und secundäres Kaliumsulfid bzw. Schwefligsäureanhydrid in Pseudoverbindungen über: Die Diazoniumsalze liefern Syn-Diazotate, -Diazocyanide, -Diazosulfonate, die Farbstoffammoniumsalze liefern Carbinole bzw. Cyanide und Sulfonsäuren vom Carbinoltypus. In beiden Fällen werden die Gruppen OH, CN und SO₃H (Me) nicht am Ammoniumstickstoff, sondern an dem mit dem ursprünglichen Ammoniumstickstoff direct oder indirect mehrfach gebundenen Atom (Stickstoff oder Kohlenstoff) unter Lösung einer Bindung fixirt.



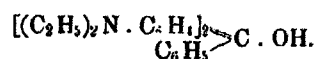
Die

Nomenclatur

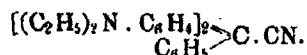
dieser letzteren Verbindungen bedarf einer Reform und einer einheitlichen Gestaltung, welche die Zusammengehörigkeit der drei nahe verwandten Hydrate, Cyanide und Sulfonsäuren auszudrücken vermag. Nun sind zwar die längst bekannten Hydrate als Carbinole gut gekennzeichnet, allein ihre Namen werden bekanntlich sehr schleppend, wie ja z. B. die dem Malachitgrün zugehörige Hydroxylverbindung Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol genannt werden muss. Ganz unzumutbar ist es aber, die den Carbinolen entsprechenden Cyanide auch weiterhin Hydrocyanverbindungen zu nennen, also z. B. von Hydrocyanmalachitgrün zu sprechen, seitdem man erkannt hat, dass diese Cyanide den Hydrochloriden der Farbstoffbasen nicht analog constituirt sind. Endlich liegt für die Sulfonsäuren vom Carbinoltypus die Gefahr einer Verwechslung mit den isomeren, technisch wichtigen Sulfonsäuren vor, welche die Sulfogruppe im Benzolring enthalten.

Alle diese Schwierigkeiten werden unseres Erachtens am besten dadurch beseitigt, dass man die Namen dieser Verbindungen mit denen der zugehörigen Farbstoffe beginnen lässt, die Silbe Leuko — zur Bezeichnung der Farblosigkeit — anfügt und das Wort mit Hydrat (eventuell Carbinol), Cyanid bzw. Sulfonsäure enden lässt. Danach werden also beispielsweise die Derivate des Brillantgrüns folgendermaassen bezeichnet:

Tetraäthyldiamidotriphenylcarbinol = Brillantgrün-Leukohydrat:



Hydrocyanetetraäthyldiamidotriphenylcarbinol = Brillantgrün-Leukocyanid:



Tetraäthyldiamidotriphenylcarbinolsulfonsäure = Brillantgrün-Leukosulfonsäure:



Sulfat dieser Säure = Brillantgrünsulfat-Leukosulfonsäure:



Hierdurch wird auch die sonst recht schwierige Bezeichnung der letzteren Verbindungen, welche zugleich Sulfonsäuren und Salze sind, ebenso einfach als durchsichtig. Die sogenannte fuchsinschweflige

Säure, deren Natur wir in dieser Untersuchung ebenfalls festgestellt haben, ist danach Pararosanilinchlorhydrat-Leuko-sulfonsäure:

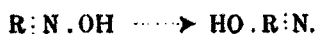


Nach dem oben charakterisirten Verhalten kann man die Farbstoffbasen gemäss den skizzirten Gesichtspunkten in zwei Klassen einteilen:

1. Umlagerungsfähige Farbstoffbasen,

welche mehr oder weniger rasch aus dem Zustande des Ammoniumhydrates in den des Carbinols, der Pseudoammoniumbase, übergehen.

Hierher gehören erstens die Basen der Triphenylmethan- und Diphenylmethan-Reihe, von denen die Basen aus Krystallviolet, Pararosanilin, Brillantgrün (Bittermandelölgrün) und Auramin untersucht wurden; zweitens gewisse Azoniumfarbstoffe, nämlich die Rosindone, Rosinduline, und endlich das Flavindulin. Die Basen aller genannten Farbstoffe sind so constituirt, dass sie dem Bestreben des abdissoziirten Ammoniumhydroxyls, sich an eine andere Stelle im Molekül, nämlich an Kohlenstoff oder ein anderes Stickstoffatom, wie beim Rosindulin, festzusetzen, unter Atomverschiebung willfahren können.



Sie zeigen deshalb in wässriger Lösung eine mehr oder minder rasch bis (fast) auf Null sinkende Leitfähigkeitsabnahme.

2. Nichtumlagerungsfähige Farbstoffbasen.

Sie können dem Wanderungsbestreben des Hydroxyls deshalb nicht genügen, weil sie in keine isomere Form (mit anderer Stellung des Hydroxyls) umstellbar sind, und bleiben deswegen als Ammoniumhydrate von der Stärke des Kalis in wässriger Lösung bestehen, falls sie sich nicht anderweitig zersetzen.

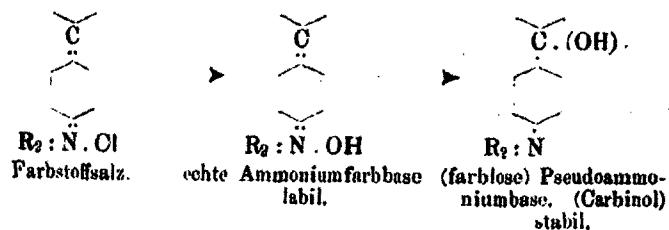
Hierher gehören die Basen der Safranine und Thiazime (Gruppe des Methylenblaus).

I. Umlagerungsfähige Farbbasen.

A) Umwandlung von Farbstoffbasen der Diphenyl- und Triphenyl-Methanreihe in Pseudoammoniumbasen, Leukohydrate (Carbinole).

Die aus den bekannten Farbstoffsalzen (Krystallviolet, Pararosanilin, Brillantgrün, Auramin) primär in Freiheit gesetzten Basen conserviren anfangs, wenn auch stets nur vorübergehend, diesen Typus und sind also primär sehr starke, völlig dissociirte Basen vom Charakter der gänzlich substituirten Ammoniumhydrate oder der Alkalien. Sie bestätigen, was schon Bredig fand, dass alle Ammoniumbasen gleich stark sind. Allein dieselben sind in wässriger Lösung in mehr oder

minder schneller Isomerisation zu den indifferenten, nicht leitenden und unlöslichen Pseudobasen begriffen, welche in den meisten Fällen ja auch bereits als Carbinole isolirt sind. Die Umlagerung vollzieht sich hier natürlich so, dass das vom echten Ammoniumhydrat abdissoziierte Hydroxyl sich an das in *p*-Stellung befindliche Methankohlenstoffatom festsetzt und sich hierbei die chinoid chromophore Bindung in die des gewöhnlichen, farblosen Benzolderivates verwandelt. Dementsprechend wird die Umwandlung hier auch direct sichtbar, indem die farbige Basenlösung sich mehr oder minder rasch unter Abscheidung der (farblosen) Pseudobase (nahezu) entfärbt:

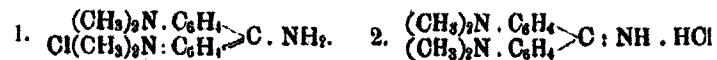


Diese Umwandlung lässt sich am sichersten und quantitativ am genauesten elektrisch verfolgen. Die Leitfähigkeit des Systems (Farbstoffammoniumsalz [Chlorid bzw. Sulfat] + Natriumhydroxyd = Natrium-Chlorid bzw. -Sulfat + echte Ammoniumbase)¹⁾ verringert sich kontinuierlich und sinkt, falls nicht Nebenreaktionen, etwa Zersetzungen in anderem Sinne, störend auftreten, schliesslich bis auf den Kochsalz- bzw. Glaubersalz-Werth, womit also die Isomerisation der echten Ammoniumbase zur Pseudobase vollendet ist.

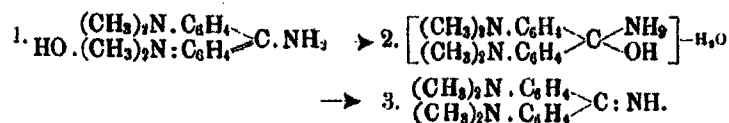
Der ideale Fall, dass anfangs die Leitfähigkeit des Gemisches den aus den vorhandenen Ionen ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{R}^+ + \text{OH}^-$) additiv zu berechnenden Maximalwerth zeigte, liess sich allerdings nur bei einer einzigen Farbbase, nämlich der des Krystallvioletts bei 0°, erreichen. Bei allen übrigen Farbbasen ergaben die Messungen selbst bei 0° bereits erheblich niedrigere Anfangswerthe, bei einigen sogar nahezu oder fast völlig den Werth des Chlornatriums. Das heisst: Die Isomerisation der echten Farbbase (vom Ammoniumtypus) zur Pseudobase (vom Carbinoltypus) vollzieht sich in letzterem Falle so rasch, dass die echte Base schon in der bis zur ersten Messung verstreichenden Zeit zum Theil oder fast vollständig in die Pseudobase verwandelt worden ist.

¹⁾ Von Hantzsch und Kalb ist bereits durch Studium der Erscheinungen bei Systemen von X-Chlorid + Natriumhydroxyd sowie X-Sulfat + Baryt nachgewiesen worden, dass der Gehalt einer solchen Lösung an Kochsalz bzw. Baryumsulfat auf die Isomerisation in derselben ohne Einfluss ist.

Umgekehrt darf man aber auch sagen, und dies ist für die Entscheidung mancher noch offener Fragen, z. B. nach der Constitution des Auramins und der Auraminsalze, wichtig: Ein allmählicher Leitfähigkeitsrückgang auf den berechneten Minimalwerth ist ein sicherer Beweis für eine intramolekulare Umlagerung, also auch für die constitutive Verschiedenheit des ursprünglichen Farbstoffsalzes und der sogenannten freien Farbstoffbase; denn Letztere ist dann eine Pseudobase, das Farbstoffsalz also von anderer (chinoider) Constitution. Da diese Erscheinung z. B. im System (Auraminchlorhydrat und Natriumhydroxyd) auftritt, ist danach unseres Erachtens die Controverse¹⁾ über die Constitution der Auraminsalze bezw. die Wahl zwischen den beiden möglichen Formeln



zu Gunsten der ersteren Formel entschieden, während das freie Auramin als Pseudobase²⁾ die Ketiminformel $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{C} : \text{NH}$ besitzt. Der Uebergang der echten Auraminbase in die isolirte Pseudoauraminbase ist wohl so zu formuliren:



Auch über zwei den Diphenylmethanfarbstoffen verwandte Verbindungen konnten einige Berichtigungen der bisherigen, zum Theil in die Literatur übergegangenen Angaben erfolgen: Die Chlorhydrate des Tetramethyldiamidobenzhydrols und des Tetramethyldiamidobenzophenons (Michler'schen Ketons) sind stark hydrolysiert. Schon daraus folgt, dass sie keine Salze vom quaternären, bezw. chinoiden Ammoniumtypus sein können, da Letztere ausnahmslos keine Hydrolyse zeigen. Sie sind vielmehr Salze vom Anilintypus. Damit stimmen auch ihre übrigen Eigenschaften überein.

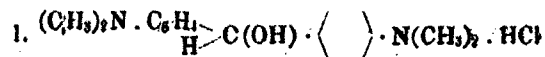
Das Tetraäthyldiamidobenzhydrol, welches nur ein Molekül Salzsäure bindet, ist nicht, wie man aus den Angaben in Nietzki's Chemie der organischen Farbstoffe, S. 110 schliessen könnte, an sich blau, sondern nach Nathanson³⁾ farblos. Nur seine alkoholische Lösung ist blau; aber auch aus dieser krystallisirt es auf Zusatz von Aether und Petroläther farblos aus. Somit ist das Salz

¹⁾ Diese Berichte 82, 1678. Journ. prakt. Chem. 47, 408.

²⁾ Da das freie Auramin nicht ein Isomeres, sondern ein Anhydrid der echten Auraminammoniumbase ist, kann hier der Name Pseudoammoniumbase streng genommen nicht gebraucht werden.

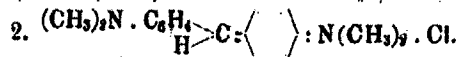
³⁾ Diese Berichte 22, 1879.

an sich ein echtes Anilinsalz (Formel I). Der chinoider Typus (Formel II) wird nur in alkoholischer Lösung (partiell?) hergestellt.

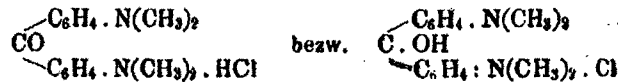


alkoholische
Lösung.

est
wässrige
Lösung

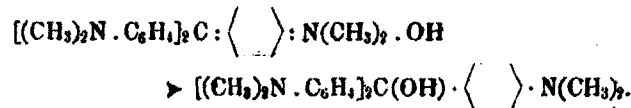


Das Tetramethyldiamidobenzophenon bildet ebenfalls nur Salze vom Anilintypus; es fixiert, wie bereits Fehrmann ¹⁾ fand, stets zwei Moleküle Salzsäure $\text{CO} : [\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}]_2$, verhält sich also schon darin anders als die chinoiden Farbstoffe, deren primäre und normale Salze im festen Zustande stets Monochloride sind. Das in Nietzki's Chemie der organischen Farbstoffe S. 111 angeführte Monochlorhydrat

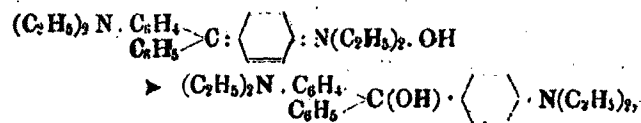


findet sich in der Fachliteratur nicht angegeben.

Von den Triphenylmethanfarbstoffen hat sich die Umwandlung der echten Ammoniumbasen in die bekannten Carbinole am besten beim Krystallviolet beobachten lassen. Seine ionisierte echte Base ist anfangs in quantitativer Menge vorhanden, also relativ beständig; sie isomerisirt sich also in gut zu verfolgender Weise zum Hexamethyl-triamidotriphenylcarbinol oder zum Krystallviolet-Leukohydrat:



Leichter isomerisirt sich die echte Ammoniumbase des Brillantgrüns zum Tetraäthyldiamidotriphenylcarbinol oder Brillantgrün-Leukohydrat,

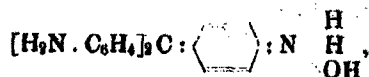


und auch wohl die des Bittermandelölgrüns zum Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol, Malachitgrün-Leukohydrat, sodass sich die Umlagerung hier wie auch beim Auramin elektrisch nur noch in den letzten Phasen verfolgen lässt. Mit abnehmender Zahl der Anilinreste wächst also die Isomerisationsgeschwindigkeit der echten Ammonium-

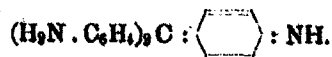
¹⁾ Diese Berichte 20, 2844.

basen zu den Pseudobasen oder — umgekehrt ausgedrückt — nimmt die Beständigkeit der echten Ammoniumbasen ab.

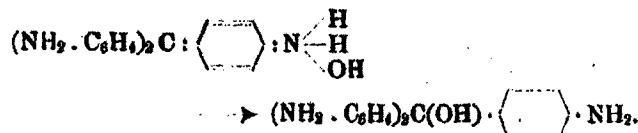
Auffallend ist das Verhalten der Pararosanilinbase. Die dem Fuchsinchlorhydrat entsprechende echte Ammoniumbase von der Constitution



sollte eigentlich aller Analogie zu Folge, da sie neben dem Hydroxyl noch Wasserstoffatome enthält, in Uebereinstimmung mit dem einfachen Ammoniumhydrat bzw. den Monoalkyl-, Dialkyl- und Trialkyl-Ammoniumhydraten sich sofort spontan anhydrisiren zu der Base vom Chinonimidtypus:



Dies ist jedoch nicht der Fall. Im Gegentheil lässt sich die aus dem Fuchsin primär in Freiheit gesetzte echte Base in Form des obigen Ammoniumhydrates in dissociirtem Zustande ähnlich derjenigen der Krystallviolebase nachweisen; sie geht zwar ziemlich rasch, jedoch gut verfolgbar in die bekannte Pseudorosanilinbase, das Triamidotriphenylcarbinol oder Pararosanilin-Leukohydrat über:



Die Erklärung dieser Thatsache hoffen wir später geben zu können. An dieser Stelle begnügen wir uns mit dem Hinweis, dass damit auch die bereits von Miolati¹⁾ gefundene, von uns bestätigte, ebenso auffallende Thatsache zusammenhängt, dass die Fuchsinbasen nicht hydrolytisch gespalten sind, was ja nur ein anderer Ausdruck der Thatsache ist, dass die Farbstoffbase des Pararosanilins viel stärker ist, als eine echte Anilinbase. Nach unseren Messungen ist sie kaum schwächer als die Krystallviolebase, wenngleich bei ihr die Isomerisationsgeschwindigkeit zur Pseudobase grösser ist; sie dürfte also trotz ihres Gehaltes an noch nicht substituirten Ammoniumwasserstoffatomen den quaternären Basen und damit dem Kali an Stärke kaum nachstehen.

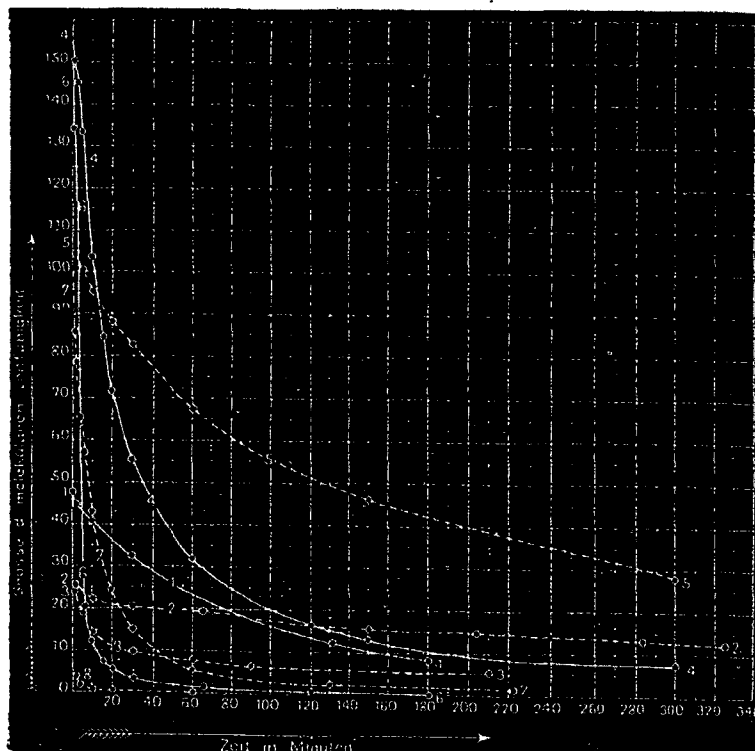
Die folgenden Curven geben in graphischer Darstellung ein übersichtliches Bild der hier nur allgemein skizzirten Verhältnisse bei Farbstoffbasen, deren experimentelle Daten im speciellen Theil folgen.

¹⁾ Diese Berichte 23, 1788 und 28, 1696.

Curven für die Isomerisation von Ammoniumfarbbasen
zu Pseudobasen.

Ausgezogene Curven für $t = 25^{\circ}$; punktierte Curven für $t = 0^{\circ}$.

- | | | | |
|----------------------------|--------------------|----------------------------------|-------------------|
| 1. Curve der Auraminbase | bei 25° . | 5. Curve der Krystallviolettbase | bei 0° . |
| 2. " " " " | " 0° . | 6. " " Pararosanilinbase | " 25° . |
| 3. " " Brillantgrünbase | " 0° . | 7. " " " " | " 0° . |
| 4. " " Krystallviolettbase | " 25° . | 8. " " Flavindulinbase | " 0° . |



Durch die obigen Thatsachen lässt sich auch die Rosenstiehl'sche Auffassung der Fuchsinfarbstoffe als Chlorwasserstoffsäureester der Carbinole auf eine neue Weise widerlegen, wenn dies in Anbetracht der die Salznatur beweisenden Versuche von Miolati (l. c.) noch für nöthig gehalten werden sollte.

Nach Rosenstiehl wären die Pseudobase des Fuchsins und das Chlorhydrat des Fuchsins selbst von gleichem Structurtypus:

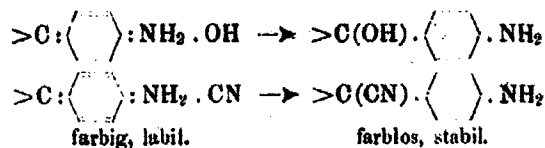


Es sollte also bei Ersatz des Chlors im Farbstoff durch Hydroxyl aus dem Fuchsin sofort das Carbinol entstehen. Dies ist aber nach unseren Versuchen nicht der Fall; denn obgleich das Chlor völlig

ionisirt ist, also auch hier augenblicklich eliminirbar ist, wird doch nicht augenblicklich das Carbinol, sondern vorher eine echte, dissociirte Ammoniumbase erzeugt. Schon daraus folgt, dass die Fuchsin-salze und die sogenannte »Fuchsinbase« (Carbinol) nicht gleichartig constituirt sein können¹⁾. Ausserdem kann die grosse Stärke der primären Pararosanilbase nach Rosenstiehl ebenfalls nicht erklärt werden. Sie müsste aledann ein hydroxylirtes Anilinderivat sein; ihr alkoholisches Hydroxyl müsste abdissoziiren, also Träger der basischen Function sein, was allen Analogien widerspricht.

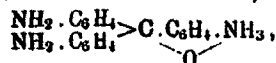
B) Umwandlung echter Ammonium-(Farbstoff-)cyanide in Leukocyanide oder Pseudoammoniumcyanide vom Carbinoltypus.

Pseudoammoniumcyanide der Triphenyl- und Diphenyl-Methanreihe sind schon lange bekannt und als solche erkannt worden, wie z. B. E. Fischer und Jennings²⁾ das nach Hugo Müller³⁾ erhaltene Product aus Kaliumcyanid und salzsaurem Pararosanilin nicht als das echte Cyanid, sondern als das constitutiv veränderte, nämlich als Nitril der Triamidotriphenylmethancarbonsäure, erwiesen. Es ist uns nun zwar ebensowenig wie Tortelli⁴⁾ gelungen, die echten Ammoniumcyanide als solche rein zu isoliren, allein sie wurden wenigstens in wässriger Lösung als primäre Reactionsproducte von Natriumcyanid und Pararosanilinchlorhydrat, ebenso wie das Methylphenylacridiniumcyanid von Hantzsch und Kalb⁵⁾, mit aller Schärfe nachgewiesen: Eine solche Lösung enthält primär ein in wässriger Lösung völlig dissociirtes Salz, nämlich das dem Kaliumcyanid völlig analoge, echte, farbige Ammoniumcyanid vom Typus der Farbstoffsalze. Das Salz isomerisirt sich aber in der Lösung unter allmählicher Abscheidung des indifferenten Cyanids vom Carbinoltypus. So wandert also die Cyan-gruppe ganz wie das Hydroxyl vom Ammoniumstickstoff an den in *p*-Stellung befindlichen Kohlenstoff:



Die Pseudocyanide aus Farbstoffen oder Leukocyanide sind ganz wie die Pseudocyanide der Acridinreihe (l. c.) nur aus den echten

¹⁾ Auch die Weil'sche Formel des Carbinols,



besitzt zur Erklärung der hier behandelten Erscheinungen keinerlei Vorzüge.

²⁾ Diese Berichte 26, 2211.

³⁾ Zeitschrift f. Chemie 18 6, 2.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 1703.

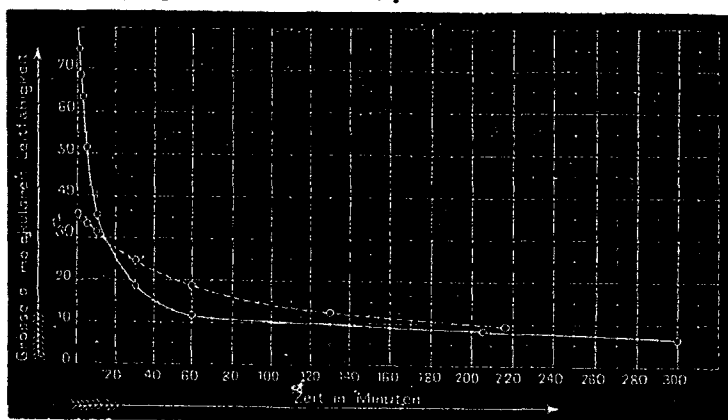
⁵⁾ Diese Berichte 32, 312.

Ammoniumsalzen durch Kaliumcyanid, nicht dagegen aus den Pseudobasen oder Carbinolen durch Blausäure erhältlich.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit eines derartigen Cyanids ist aus folgenden Curven ersichtlich.

Curven für die Isomerisation von Pararosanilinmcyanid zu Pararosanilin-Leukocyanid.

Ausgezogene Curve für $t = 25^\circ$; punktirte Curve für $t = 0^\circ$.



C) Leukosulfonsäuren.

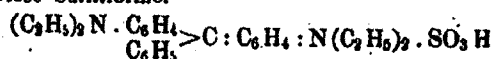
Während die Diazoniumsalze durch secundäres Kaliumsulfid in die »Pseudodiazoniumsulfite«, d. i. die Syn-Diazosulfonate verwandelt werden, lassen die Farbstoffsalze der Triphenylmethanreihe keine merkliche Reaction mit Kaliumsulfid erkennen. Wohl aber bilden sich die den Pseudoammoniumbasen analogen, bisher unbekanntes Sulfonsäuren dieser Reihe durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Pseudobasen (Carbinole) und auch (in Form von Chloriden bezw. Sulfaten) auf die Chloride bezw. Sulfate der Farbstoffe selbst. So entsteht aus Brillantgrün-Leukohydrat (Brillantgrüncarbinol) die Brillantgrün-Leukosulfonsäure,



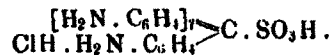
die als farblose Substanz dem Carbinol (Leukohydrat) und dem Leukocyanid,



analog constituirte sein muss, also eine Sulfosäure und kein Sulfid darstellt, da dieses, wie die echten farbigen Salze, auch farbig sein müsste. Diese Sulfidformel



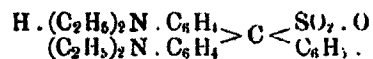
ist auch deshalb ausgeschlossen, weil auch echte Farbstoffsalze sich mit Schwefeldioxyd zu farblosen Additionsproducten vereinigen, während doch zweifachsaure Salze im festen Zustande nicht existiren. Danach ist z. B. die aus Pararosanilinchlorhydrat dargestellte Verbindung Pararosanilinchlorhydrat-Leukosulfonsäure:



Sie ist identisch mit der bisher nur in Lösung bekannten, sogenannten fuchsinschwefligen Säure.

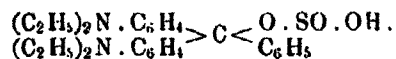
Durch Säuren und auch durch Erwärmen mit Alkalien wird die Sulfogruppe leicht wieder als Schwefeldioxyd abgespalten. Diese lockere Bindung der Sulfonsäuregruppe ist indessen nicht mehr oder nicht weniger auffallend, als die leichte Abspaltung des Hydroxyls aus den Carbinolen unter Rückbildung der Farbstoffsalze oder die leichte Abspaltung von Schwefeldioxyd aus den normalen Syn-Diazosulfonaten unter Rückbildung der Diazoniumsalze.

Diese Sulfonsäuren, welche zugleich Aniline, also Basen sind, werden natürlich höchst wahrscheinlich, ebenso wie die Amidosäuren thatsächlich, innere Salze sein, sodass z. B. die Brillantgrün-Leukosulfonsäure eigentlich die Formel



besitzen dürfte; doch sollen derartige Formeln nur ausnahmsweise benutzt werden.

Dass diese Schwefligsäure-Additionsproducte keine sauren Sulfit der Carbinole z. B. von der Formel



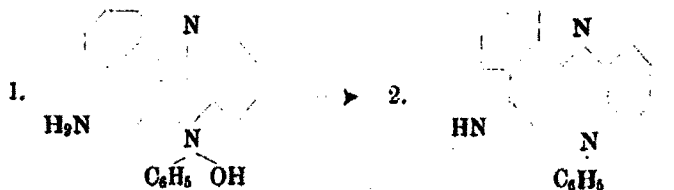
sein können, geht aus ihrer Bildung hervor, da sie hiernach saure Schwefligsäureester tertiärer Alkohole wären, die sich bekanntlich nur sehr schwierig und mit Schwefeldioxyd überhaupt nicht ätherificiren.

D) Pseudobasen aus Azoniumfarbstoffen.

1. Rosinduline.

Rosindulinchlorhydrat ist nicht hydrolytisch gespalten, derivirt also von einer starken Base vom Azoniumtypus, entsprechend der

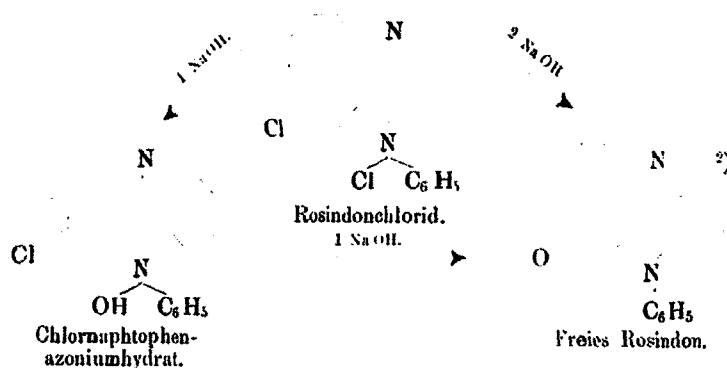
allgemein üblichen Formel. Die zu ihm gehörige echte Base (Formel 1) wandelt sich aber sehr rasch in die Pseudobase¹⁾ um (Formel 2):



Deshalb können nur noch die letzten Reste der wahren Base elektrisch erfasst werden; auch treten beim Rosindulin anscheinend durch sekundäre Zersetzungen Störungen auf. Die isolierten freien Basen des Rosindulins und Phenylrosindulins sind Nichtelektrolyte.

2. Rosindone.

Rosindonchlorid ist kaum oder nicht hydrolysiert, freies Rosindon ein Nichtelektrolyt, also eine Pseudobase. Das Rosindonchlorid könnte sich mit Natriumhydroxyd nach zwei Richtungen hin umlagern, je nach der Anwendung von einem oder zwei Molekülen Alkali:



Das System (Rosindonchlorid + 1 Molekül Natriumhydroxyd) zeigt anfangs starke Leitfähigkeit, sodass wahrscheinlich in der Lösung das echte Chlornaphtophenazoniumhydrat vorhanden ist. Die Leitfähigkeit sinkt zwar langsam, aber sicher nicht in Folge einer Umwandlung in Rosindon. Denn Letzteres müsste sich, da es in Wasser

¹⁾ Streng genommen, verdient sie wie das Auramin nicht den Namen Pseudoammoniumbase, da sie nicht ein Isomeres der echten Ammoniumbase ist, sondern aus Letzterer durch Anhydrisierung entsteht.

²⁾ Die Formel vom Chinotypus ist nur wegen der Analogie mit den übrigen Farbstoffen gewählt, ohne sie damit der O. Fischer'schen Anhydridformel vorziehen zu wollen.

zumal bei der von Sachs¹⁾ aufgefundenen Condensation von Flavindulin mit Desoxybenzoin auch die in obiger Formel durch Hydroxyl besetzte Stelle angegriffen wird, also besonders empfindlich erscheint.

Zu der Gruppe der momentan in Pseudobasen übergehenden Ammoniumhydrate gehörten auch, wie Hantzsch und Kalb²⁾ schon nachgewiesen haben, das Condensationsproduct aus Benzil und *o*-Amido-diphenylaminchlorhydrat.



was auch durch die Eigenschaften des früher als freie Azoniumbase beschriebenen Körpers und die Synthese desselben von Kehrman und Woulfson³⁾ bestätigt wurde, sowie analoge Condensationsproducte.

II. Nicht in Pseudobasen umwandelbare Farbstoffbasen

deriviren vom Methylenblau und von den Safraninen, deren Basen schon qualitativ durch die rein chemischen Untersuchungen von Bernthsen⁴⁾, Nietzki und Otto⁵⁾, sowie Jaubert⁶⁾ als sehr stark erkannt worden sind. Wir können dem auf Grund quantitativer Messungen hinzufügen, dass sie trotz ihrer complicirten Zusammensetzung und ihres hohen Molekulargewichts zu der Gruppe der stärksten Basen gehören. Dies ist deshalb wichtig, weil daraus hervorgeht, dass auch die echten Farbstoffbasen, wenn sie existiren (z. B. die echte Flavindulinbase), zu der Gruppe der stärksten Basen gehören müssen.

Die Methylenblau-Ammoniumbase bleibt als solche in wässriger Lösung bei 0° stationär, wenn man von dem unvermeidlichen, durch Kohlensäureabsorption bedingten allmählichen Sinken der Leitfähigkeitswerthe absieht. Dennoch vertragen diese Lösungen weder Hitze, noch Eindunsten im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur. So ist nach Bernthsen selbst, welcher für die Existenz der festen Methylenblaubase eintritt, dieselbe nicht frei von Leukomethylenblau, Methylviolet, Methylenazur und vielleicht noch anderen Zersetzungsproducten zu erhalten, womit die von uns beobachtete, sehr starke Abnahme der Leitfähigkeit eines Systems Methylenblauchlorhydrat + Natriumhydroxyd beim längeren Stehen bei 25°, sowie die relativ geringe, nur ein Drittel des Anfangswerthes betragende Leitfähigkeit einer Lösung von fester Methylenblaubase übereinstimmt.

¹⁾ Diese Berichte 31, 3073.

²⁾ Diese Berichte 32, 597.

³⁾ Diese Berichte 32, 1042.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 230, 144.

⁵⁾ Diese Berichte 21, 1592.

⁶⁾ Diese Berichte 28, 1578.

Unsere Beobachtungen über die Stabilitätsverhältnisse von Safraninbasen entsprechen völlig den Untersuchungen Nietzki's. Auch hier liegen echte, nicht in Pseudobasen umwandelbare Ammoniumbasen vor. Allein entsprechend den Nietzki'schen Beobachtungen, wonach sich eine Phenosafraninbasenlösung beim Erwärmen unter Ammoniakentwicklung zersetzt, geht die Leitfähigkeit einer solchen bei 25° langsam zurück. Das schon von Nietzki dargestellte, feste, sogen. freie Phenosafranin, welches auch wir in sehr schönen Krystallen erhalten, ist nicht nur wegen seiner Schwerlöslichkeit, sondern auch wegen seines eigenthümlichen Verhaltens in wässriger Lösung keine unveränderte Ammoniumbase; sie zeigt merkwürdigerweise die Leitfähigkeit eines Salzes.

Auf weitere Verfolgung dieser Phänomene wurde verzichtet; es genügte, festgestellt zu haben, dass Methylenblau- oder Safranin-Basen sich in wässriger Lösung nicht in Pseudobasen umwandeln, dass sie aber beim Concentriren ihrer Lösungen in anderer Weise verändert werden und die gelegentlich von uns ausgesprochenen Zweifel¹⁾ an der Existenz derartiger freier, unveränderter Ammoniumhydrate im festen Zustande auch jetzt noch aufrecht erhalten werden²⁾.

Ueber die Wanderung des Ammoniumhydroxyls,

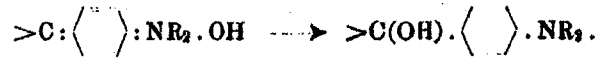
d. i. über die Bedingungen, unter denen es sich vom Ammoniumstickstoff fortbewegt, in welcher Richtung es wandert und an welchen Stellen es sich in den constitutiv veränderten Molekülen festsetzt, geben diese Untersuchungen unter Berücksichtigung der Arbeiten von A. Hantzsch und Kalb, sowie von Kehrmanu genügende Anhaltspunkte.

Die Tendenz zur Umlagerung wird durch die Neigung des Hydroxylsauerstoffs bedingt, sich vom Ammoniumstickstoff an ein positiveres Element, namentlich an den Kohlenstoff zu begeben. Wo dies, wie z. B. bei den Tetraalkylammoniumhydraten, ganz unmöglich ist, bleiben die Ammoniumhydrate stabil auch im festen Zustande; wo dies aber möglich ist, tritt diese Umlagerung auch fast stets ein, so z. B. bei einem Theil der in dieser Arbeit behandelten Basen, unter

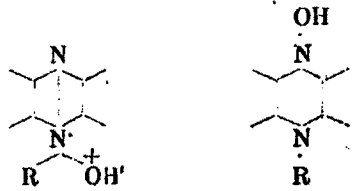
¹⁾ Diese Berichte 32, 597.

²⁾ Nur dies war der Sinn unserer von Kehrmanu (diese Berichte 32, 1045) missverstandenen Behauptung; an der Möglichkeit der Existenz wirklicher Azoniumhydrate, zumal in Lösung, haben wir niemals gezweifelt. Nur möchten wir als Berichtigung der Kehrmanu'schen Notiz feststellen, dass das feste hydroxylfreie Rosindolin überhaupt keine wirkliche Azoniumbase sein kann und dass festes Phenosafranin kein Ammoniumhydrat und festes Methylenblau kein unzersetztes Ammoniumhydrat ist.

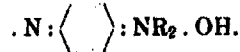
gleichzeitiger Aenderung der Bindungsverhältnisse. Hierbei wandert das Hydroxyl entweder, wie bei der Umwandlung des Chinolinmethylumhydrates in das ätherartige Oxyd des Methylchinolols, an das *o*-Kohlenstoffatom oder wenn dies, wie in der Acridinreihe, nicht möglich ist, an das *p*-Kohlenstoffatom. So vollzieht sich die Umlagerung der echten Ammoniumbasen der Triphenylmethanfarbstoffe ganz analog wie die in der Einleitung formulierte Umwandlung der Acridinammoniumbasen in Acridole, indem das Hydroxyl sich am *p*-Kohlenstoffatom unter Aenderung der Bindungsverhältnisse im Benzolring festsetzt.



Die einfachen Azoniumbasen lassen sich in gewisser Hinsicht den Acridiniumbasen vergleichen, nur dass bei ersteren das in *p*-Stellung zur Azoniumgruppe befindliche Atom nicht Kohlenstoff, sondern Stickstoff ist. Da nun aber bei analoger Verschiebung das Hydroxyl nur von einem Stickstoffatom zum anderen wandern könnte und hiermit ein Hydroxylaminderivat erzeugen würde,



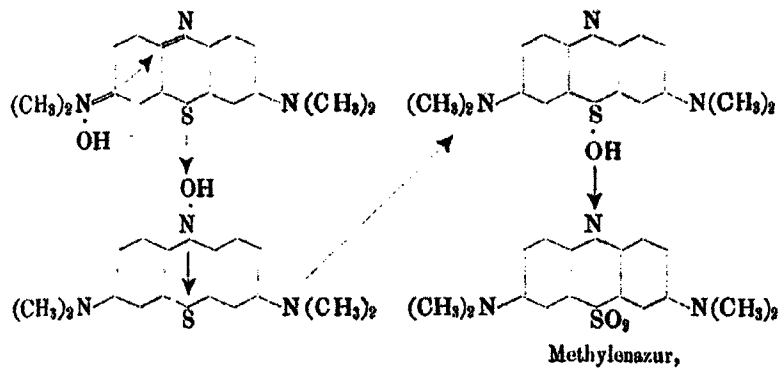
so tritt diese Umlagerung nicht ein, wenigstens nicht als stabiler Endzustand. Deshalb sind auch die Basen des Methylenblaus und Phensafranins beständig, da sie eben an Stelle des Kohlenstoffatoms der Triphenylmethanbasen, welches das Hydroxyl fixirt, ein Stickstoffatom besitzen, gemäss der Gruppierung:



Dennoch aber scheint diese Umlagerung intermediär bei solchen Azoniumbasen stattzufinden, bei denen das Hydroxyl von diesem Stickstoffatom weiter transportirt oder durch Anhydridbildung als Wasser entfernt werden kann; denn gewisse Umlagerungen werden nur dadurch verständlich, dass man ein derartiges Zwischenproduct annimmt und damit diesem Stickstoffatom die Rolle eines Zwischenträgers bei der intramolekularen Wanderung des Hydroxyls zuweist. So geht die Methylenblaubase leicht, wie Bernthsen¹⁾ fand, in ein Oxydationsproduct, nämlich Methylenazur, über, welches Sauerstoff am

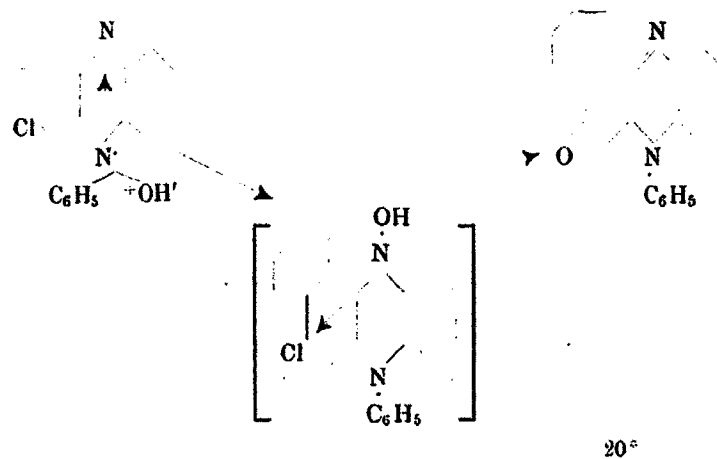
¹⁾ Ann. d. Chem. 230, 175.

Schwefel enthält, wahrscheinlich dadurch, dass das Ammoniumhydroxyl den durch die Pfeile angedeuteten Weg über das zweite Stickstoffatom hinweg macht,



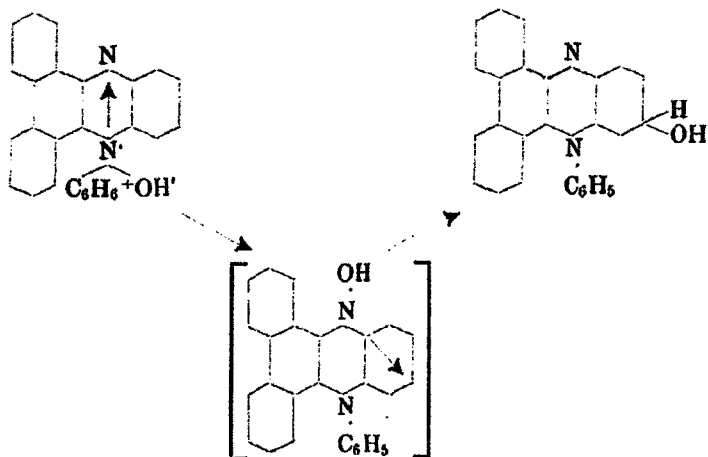
wobei sich die so erhaltene unbeständige Gruppe S.OH zur SO₂-Gruppe oxydirt und dadurch Methylenazur erzeugt.

Ebenso dürfte man auch die eigenthümliche Reactionsfähigkeit des in derselben Stellung befindlichen Chloratoms mit dem Ammoniumhydroxyl in den Rosindonbasen erklären. Die intramolekulare Reaction wird sich bei Zersetzung von Rosindonchlorid mit 2 Molekülen Natron schwerlich direct, sondern vielmehr unter Mitwirkung des zu beiden reagirenden Gruppen in *p*-Stellung befindlichen Stickstoffatoms vollziehen:

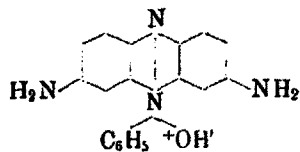


Ähnlich dürfte auch die Bildung der Pseudobase des Rosindulins verlaufen. Der Unterschied in der Formulierung liegt im Wesentlichen nur darin, dass die Rosindulinverbindungen vom Ammoniumtypus an Stelle des Chlors der Rosindonverbindung eine Amidogruppe enthalten, wodurch dann das Rosindulin als eine Pseudobase resultiert, die an Stelle des Sauerstoffs des freien Rosindons eine Imidogruppe besitzt.

Auch beim Flavindulin wird die Bildung der Pseudobase auf ähnliche Weise durch zweimalige Wanderung des Azoniumhydroxyls in die *p*-Stellung erfolgen:



Dass die dem Rosindulin ähnlich gebaute Phenosafraninammoniumbase



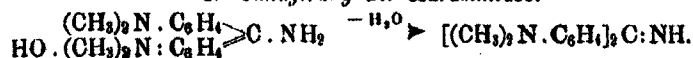
sich nicht analog umlagert, sondern als solche in wässriger Lösung erhalten bleibt, ist allerdings auffallend; vielleicht macht die Symmetrie des Phenosafraninmoleküls die relative Beständigkeit der Phenosafraninbase und die Abneigung des Azoniumhydroxyls zur Wanderung erklärlich.

Experimentelles.

I. Umwandlung von Diphenyl- und Triphenyl-Methanfarbstoffen in Pseudoverbindungen (-Hydrate, -Cyanide, -Sulfonsäuren).

A) Umwandlung der echten Farbbasen in Pseudoammoniumbasen (Carbinolbasen oder Leukohydrate)¹⁾.

1. Umlagerung der Auraminbase.



Das reine chlorwasserstoffsäure, in Wasser klar lösliche Salz wurde aus einer Handelsmarke durch öfteres, vorsichtiges Umkrystallisieren aus Wasser, dann aus Alkohol und schliesslich durch Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Aether gewonnen, worauf es längere Zeit im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurde. Seiner Schwerlöslichkeit in Wasser wegen konnte die Leitfähigkeit nur in der Verdünnung v_{312} bestimmt werden. Während unreinere Präparate um mehrere Einheiten niedrigere Werthe ergaben, lieferte das gereinigte Salz die folgenden, constant bleibenden Zahlen.

Leitfähigkeit des Auraminchlorhydrates.

	ν	μ	β (0° — 25°)
bei 25°	512	86.4	
» 0°	512	46.2	0.0186.

Hieraus berechnet sich μ_∞ bei 25° = 90.4
und aus β . (0°—25°) μ_∞ » 0° = 48.4,
sowie die Wanderungsgeschwindigkeit des Auramin-kations

$$a' \text{ bei } 25^\circ = 20.2,$$

$$a' \text{ bei } 0^\circ = 10.1.$$

Das System (Auraminchlorhydrat + NaOH = NaCl + Auraminbase) zu der Verdünnung $v = 1024$ gemischt, ergab bei 25° nach Abzug des Kochsalzwerthes [118.0] die

Leitfähigkeit der Auraminbase bei 25°.						
t:	1	2	10	30	182	180
μ_{1024} :	47.7	45.0	41.7	32.9	12.4	8.3

¹⁾ Für einige, sich häufig wiederholende Bezeichnungen werden folgende Abkürzungen gebraucht werden. Es bedeutet:

- t = Zeit seit dem Mischen zweier Lösungen.
- v = Verdünnung in Litern pro Grammolekulargewicht.
- λ = spezifische Leitfähigkeit.
- ν = molekulare Leitfähigkeit bei der Verdünnung v.
- μ_∞ = Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit.
- a' = Wanderungsgeschwindigkeit des Kations.
- a' = " " " " Anions.
- β . (0° — 25°) = Temperaturcoefficient.

Wie man sieht, sind möglichst rasch nach dem Mischen des Systems noch erhebliche Mengen der starken, echten Auraminbase wahrnehmbar. Die Ursache, weshalb kein höherer Anfangswert beobachtet wurde, hängt zum Theil damit zusammen, dass fast sofort nach dem Mischen viel Auraminpseudobase ausfiel, also nur noch ein Theil der ionisirten Auraminbase in Lösung blieb. Da sich für die Ammoniumbase des Auramins aus den Wanderungsgeschwindigkeiten des Auraminions und des Hydroxyls der Grenzwert μ_{∞} bei 25° nach einer beim Krystallviolett ausgeführten Berechnung zu rund 180 ergibt, der Anfangswert μ aber nur noch 47.7 betrug, so war schon vor der ersten Messung etwa drei Viertel der Gesamtmenge der Auraminbase in Pseudobase umgewandelt. Trotzdem genügen die beobachteten Verhältnisse vollständig zu dem Schluss, dass Auraminsalze und freie feste Auraminbase verschieden constituirt sein müssen, zumal da später gezeigt werden wird, dass nicht umlagerungsfähige Ammoniumsalze durch Natronhydrat stets sofort einen constanten Leitfähigkeitswert ergeben.

Auf Null bezw. auf den Kochsalzwert ging die Leitfähigkeit der Auraminbase auch nach längerem Stehen nicht zurück, sie nahm im Gegentheil nach mehreren Stunden wieder zu, wohl in Folge einer Abspaltung geringer Mengen Ammoniaks aus der Farbpseudobase. Aehnliche Beobachtungen wurden auch gelegentlich der hier nicht wiedergegebenen Messungen bei 0° gemacht.

Die freie Auraminbase ertheilte nach dem Umkrystallisiren aus Benzol durch Turbiniren mit reinem, häufig erneuertem Wasser diesem eine deutlich gelbe Farbe, aber kaum ein höheres Leitvermögen. Auramin ist also als Pseudobase geradezu ein Nichtleiter. Nach zwei Tage langem Turbiniren war allerdings die Leitfähigkeit von dem Anfangswert $\lambda = 2.77 \cdot 10^{-6}$ auf $\lambda = 8.03 \cdot 10^{-6}$ gestiegen, was jedoch nur eine Folge der bekannten, allmählich fortschreitenden Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak ist.

2. Umlagerung der Brillantgrünbase.

Von den grünen Farbstoffen der Diamidotriphenylmethanreihe wurde nicht die Base des Bittermandelölgrüns, sondern die des homologen Brillantgrüns untersucht, da das Brillantgrünsulfat im Vergleich zu dem Chlorhydrat des Bittermandelölgrüns besonders gut krystallisirt.

Leitfähigkeit des Brillantgrünsulfats.

	ν	μ	β . (0°—25°)	μ_{∞}
bei 0°:	128	98.3		107.2 (aus β)
„ 25°:	128	173.7	0.0174	189.7.

Zur Untersuchung der Umlagerung der Brillantgrünbase bei 0° im System (Brillantgrünsulfat + 2 NaOH = Brillantgrünhydrat + Na₂SO₄) musste vorher Natriumsulfat bei 0° gemessen werden.

werden. Unsere Präparate von Krystallviolet wurden zerrieben und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Phosphorpenoxyd bis zur Gewichtsconstanz getrocknet; das Krystallwasser war hierbei erst nach mehreren Wochen völlig ausgetrieben.

Leitfähigkeit von Krystallvioletochlorhydrat.

ν	μ bei 25°	μ bei 0°	β . (0° - 25°)
128	88.8	46.5	0.0189
256	92.1	47.5	0.0194
512	94.1	49.3	0.0190
1024	95.0	49.6	0.0191
			im Mittel
∞	97.6	51.0 (aus β)	0.0191

Die obigen μ -Werthe sind die Mittel aus sieben um rund zwei Procent von einander abweichender Versuchsreihen. Der Grenzwert bei 0° ist aus dem Mittelwerth bei 25° nach der bekannten Formel $\mu_{\infty} 0^{\circ} = \mu_{\infty} 25^{\circ} \cdot [1 - 25 \cdot \beta]$ berechnet worden, β nach der Formel

$$\beta \cdot (0^{\circ} - 25^{\circ}) = \frac{\mu_{25^{\circ}} - \mu_{0^{\circ}}}{\mu_{25^{\circ}} \cdot 25}$$

Aus den Grenzwerten erhält man durch Subtraction der Wanderungsgeschwindigkeit des Chlors (70.2 bei 25°, bzw. 38.2 bei 0°) die Wanderungsgeschwindigkeit des Farbstoffkations a' bei 25° = 27.4 und bei 0° $a' = 12.2$, woraus man durch Addition von a' für Hydroxyl (bei 25° = 196.0, bei 0° = 116.0¹⁾) die folgenden Grenzwerte für das echte Hexamethylpararosaniliniumhydrat erhält:

$$\mu_{\infty} \text{ bei } 25^{\circ} = 223.4; \text{ bei } 0^{\circ} = 128.2.$$

Wie weit die wirklich beobachteten Werthe hinter den berechneten zurückstehen, ergibt sich aus den Messungen im System (Krystallvioletochlorhydrat + NaOH = Krystallvioleto base + NaCl).

Diese Mischungen äquivalenter Lösungen bleiben bei starker Verdünnung anfangs fast klar, scheiden aber in stetig zunehmender Menge das gebildete Carbinol, die Pseudoammoniumbase, ab.

Von den Zahlen sind die Kochsalzwerte bei den entsprechenden Verdünnungen und Temperaturen bereits abgezogen, sie kommen also nur der echten Ammoniumbase zu. Von verschiedenen, fast übereinstimmenden Versuchsergebnissen seien nur drei, nämlich eine Messung bei 25° und zwei bei 0°²⁾ angeführt.

¹⁾ Diese Berichte 30, 555.

²⁾ Die Messungen der Mischungen Chlorhydrat + Natron bei 0° wurden in der schon öfter beschriebenen Weise vorgenommen, indem zu 10 cem Salzlösung von 0° in dem auf 0° abgekühlten Widerstandsgefäß 10 cem der vorher auf etwa - 3° abgekühlten Natronlauge mit der Pipette hinzugefügt wurden. Nach möglichst raschem Mischen wurde dann sofort die erste Messung vorgenommen. So wurde die Temperatur der Mischung erfahrungsgemäss am raschesten auf 0° gebracht.

Leitfähigkeit der Krystallviolebase.

t	bei 0°		bei 25°
	μ_{236}	μ_{512}	μ_{236}
1 Min.	—	—	150.5
2 »	108.3	106.0	—
3 »	104.8	104.7	145.1
5 »	100.8	101.3	138.6
10 »	95.3	95.2	108.2
15 »	92.1	92.7	84.7
20 »	88.1	89.3	71.9
30 »	88.0	82.5	55.5
60 »	67.8	71.6	32.0
2 Stdn. 30 Min.	46.6	49.8	13.3
4 » 37 »	—	34.0	—
5 » — »	28.1	—	7.7
Zur Beschleunigung der Umlagerung wurde nun so lange auf 25° erwärmt, bis keine Aenderung im Zustande des Systems mehr wahrzunehmen war: dann wurde nach nochmaliger Messung bei 0° die Beobachtung abgebrochen.			
8 » 37 »	—	4.1	—
13 » — »	4.3	—	—

Wie man sieht, sind die Anfangswerthe sehr hoch, sodass schon hiernach die echte Ammoniumbase anfangs in grosser Menge vorhanden und relativ stabil sein muss. Die Grenzwerte der Hexamethylviolet-Ammoniumbase berechnen sich zwar bei 25° zu 223.4, bei 0° zu 128.2, sodass die Anfangswerthe bei ν_{236} und 25° um rund 70 bei ν_{236} und 0° um rund 20 Einheiten tiefer liegen. Da aber die wirklich beobachtete Leitfähigkeit der stärksten Basen bei nicht zu geringer Verdünnung hinter den berechneten Werthen stets erheblich zurückbleibt und zwar bei 25° um etwa 40, bei 0° um etwa 20 Einheiten, da ferner das gleichzeitig anwesende Chlor-natrium auch die Dissociation etwas zurückdrängt und μ_{236} bezw. μ_{512} an sich um einige Einheiten kleiner sein muss als der Grenzwert, so kann man berechnen, dass bei 25° anfangs noch etwa 80 pCt., bei 0° sogar fast 100 pCt. der echten chinoiden Farbbase vorhanden sind, welche sich also sehr langsam zur Pseudobase, dem Krystallviolet-Leukohydrat isomerisirt, namentlich im Vergleich mit der Ammoniumbase des Auramins und Brillantgrüns.

Die letzten Antheile der Hexamethylviolet-Ammoniumbase scheinen mit besonderer Zähigkeit erhalten zu bleiben. Es gelang uns wenigstens trotz oft wiederholter und variirter Versuche auch nach langer Zeit und unter thunlichem Ausschluss von Kohlensäureanhydrid (das

durch Bildung von Carbonat die Isomerisation hemmen dürfte) nicht, auf den Kochsalzwerth der Systeme, also den Nullwerth der Base, zu gelangen. Im Minimum wurde noch ein stationär bleibender Ueberschuss von ca. 2.1 Einheiten, meist jedoch von ca. 4 Einheiten bei 0° und ca. 8 Einheiten bei 25° beobachtet. Höchstwahrscheinlich ist derselbe dadurch zu erklären, dass die Hexamethylviolettammoniumbase gleich allen starken Basen Kohlensäure anzieht und dann als Carbonat vor völliger Umlagerung geschützt bleibt.

Im Anschluss hieran haben wir nur noch constatirt, dass das Carbinol des Hexamethylviolets dem Wasser nur eine minimale Leitfähigkeit ertheilt, dass es also praktisch, wie zu erwarten, als Nicht-elektrolyt gelten kann.

Auch an dieser Umlagerungsserie wurde das bestätigt gefunden, was schon für die Isomerisation von Phenylmethylacridiniumhydrat¹⁾ in Phenylmethylacridol beobachtet wurde, dass sich nämlich aus den Zahlen des Rückganges der Leitfähigkeit weder eine Constante für einen Process zweiter, noch für einen solchen erster Ordnung berechnen lässt. Wie enorm die Isomerisationsgeschwindigkeit mit zunehmender Verdünnung zurückgeht, zeigt das rapide Sinken der Werthe von k , welche bekanntlich die Geschwindigkeitsconstante darstellen sollten. Als Anfangsgeschwindigkeit ist die graphisch extrapolierte Leitfähigkeit zur Zeit 0 (155.7 Einheiten) eingesetzt worden.

k -Werthe für Krystallviolettbase bei 25°.

t	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x) \cdot a}$	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$
15 Minuten	0.5108×10^{-3}	0.02274
30 »	0.1186×10^{-3}	0.00638
60 »	0.0277×10^{-3}	0.00167
105 »	0.0089×10^{-3}	0.00056

4. Umwandlung der Pararosanilinbase.

Reines Pararosanilinchlorhydrat ergab bei 25° fast dieselben Leitfähigkeitswerthe, wie sie Miolati erhalten hatte:

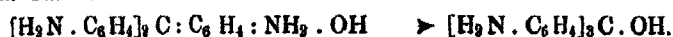
ν	256	512	1024
μ	87.7	89.8	91.1

Aus diesen Zahlen berechnet sich der Grenzwert μ_{∞} für das Chlorhydrat bei 25° im Mittel = 93.7, a' für das Farbstoffkation bei 25° = 23.5 und μ_{∞} für das Rosaniliniumhydrat bei 25° = 219.5 Einheiten.

Bei der Messung des Systems (Pararosanilinchlorhydrat + NaOH = Pararosanilinbase + NaCl) wurde die schon im allgemeinen Theil hervorgehobene auffallende Beobachtung gemacht, dass auch die echte

¹⁾ Diese Berichte 32, 3109.

Pararosanilinbase, trotzdem sie im Gegensatz zu der des Krystallviolets noch Ammoniumwasserstoffatome besitzt, sich doch in wässriger Lösung eine Zeit lang zum Theil als solche hält und erst langsam zum Carbinol isomerisirt:



Bei 25° vollzieht sich die Umlagerung zwar recht rasch, doch ist sie noch sehr deutlich zu verfolgen. Im System (Pararosanilinbase + Chlornatrium), welches anfangs völlig klar blieb und erst langsam Pararosanilincarbinol abschied, ergab sich für v_{512} nach Abzug des Kochsalzwerthes (116.7) für die Base unmittelbar nach dem Mischen eine Anfangsleitfähigkeit von 134.6 Einheiten, die jedoch so rapid sank, dass der Rückgang während der ersten Minuten nicht exact genug verfolgt werden konnte. Erst nach sechs Minuten sank die Leitfähigkeit langsamer, wie folgende Messungen zeigen.

Leitfähigkeit der Pararosaniliniumbase bei 25° und v_{512} :

t:	ca. 1	6	10	15	20	30	65	120	180
μ:	ca. 135	20.2	12.6	7.5	5.5	3.3	1.6	0.8	0.1

Die Umlagerung bei 0° geht auch hier viel langsamer vor sich; nach Subtraction des Chlornatriumwerthes ergab sich die

Leitfähigkeit der Pararosanilinbase bei 0° und v_{512} :

t:	1	2	4	6	10	20	30	60	130	222
μ:	85.5	78.4	65.4	57.0	48	24.8	15.4	5.5	2.3	1.7

Auch hier isomerisirten sich die letzten Spuren der echten Ammoniumbase sehr langsam. Erst als das Gemisch etwa 3 Stunden auf 25° erwärmt worden war, ergab die Messung bei 0° nur noch 0.4 Einheiten, zeigte also das fast völlige Verschwinden der Ammoniumbase an. Die Flüssigkeit war hier ebenfalls nach dem Mischen klar und trübte sich proportional dem Sinken der Leitfähigkeit. Da sich der Grenzwert für Pararosaniliniumhydrat bei 0° annähernd zu 128.2 Einheiten schätzen lässt, weil ohne wesentlichen Fehler die Wanderungsgeschwindigkeit des Pararosanilinkations gleich der des Krystallviolets gesetzt werden kann, so sind nach der ersten Minute noch fast 80 pCt. der echten Ammoniumbase vorhanden. Die Base isomerisirt sich zwar schneller als ihr Hexamethylderivat (die Krystallvioletbase), aber doch viel langsamer als die des Brillantgrüns oder Auramins.

Dass die wenn auch vorübergehende Existenz und langsame Umwandlung eines freien Ammoniumhydrates mit Ammoniumwasserstoffatomen eine dem Pararosaniliniumhydrat (und seinen Verwandten) ganz spezifische Eigenthümlichkeit ist, wurde durch besondere Versuche festgestellt, wonach derartige Zwischenphasen bei Zersetzung anderer, nicht umwandelbarer Ammoniumchloride mit Natron sich elektrisch niemals nachweisen lassen, sondern sofort den stationären, stabilen

Endzustand ergeben. Als Untersuchungsobjecte dienten die Systeme (*p*-Leukanilintrichlorhydrat + Natron) und (Piperidinchlorhydrat + Natron).

p-Leukanilintrichlorhydrat

enthält exsiccator-trocken 1 Molekül Krystallwasser. Das² Salz war zu Folge der Analyse rein:

$[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\cdot\text{HCl})_3 + \text{H}_2\text{O}]$. Ber. HCl 26.25. Gef. HCl 26.58, 26.54.

Die Leitfähigkeit des Leukanilintrichlorhydrates bei $t = 25^\circ$ und $v = 128$ ergab $\mu = 329.5$, während Miolati $\mu_{128} = 343.9$ fand. Diese Zahl ergibt bei Umrechnung auf krystallwasserhaltiges Salz ebenfalls 329 Einheiten.

Durch Zusatz von drei Molekülen Natron bei 25° wurde sofort die reine weisse Leukobase total gefällt. Die Leitfähigkeit war schon nach zwei Minuten constant und gleich dem Kochsalzwerthe bei der betreffenden Verdünnung.

Aehnliches ergab die Messung von Piperidinchlorhydrat und Natron: Bei 25° wurde der stationäre Zustand sofort, bei 0° nach drei Minuten erreicht. Dies bedeutet mit Rücksicht auf die gerade bei 0° unvermeidliche Temperaturerhöhung beim Mischen, dass der stabile Endzustand des Systems (Chlornatrium + Ammoniumbase) dann augenblicklich hergestellt wird, wenn die betreffende Ammoniumbase nicht umlagerungsfähig ist.

B) Umwandlung echter Farbstoffcyanide in Pseudoammoniumcyanide (Leukocyanide).

Aus den Farbstoffchloriden der Diphenyl- und Triphenyl-Methanreihe entstehen, wie im allgemeinen Theil bemerkt, durch Kaliumcyanid primär die echten salzartigen Farbstoffcyanide; ihre allmähliche Umwandlung in die Pseudoformen lässt sich schon sehr gut qualitativ beobachten. Versetzt man nämlich Lösungen von Brillantgrün, Malachitgrün, Krystallviolet und Fuchsin mit wenigen Tropfen verdünnter Kaliumcyanidlösung, so bleiben die Lösungen zunächst klar. Ziemlich schnell jedoch und etwa annähernd gleichzeitig wird Brillantgrün und Malachitgrün entfärbt und gefällt, während die beiden anderen Farbstoffe dazu eine merklich längere Zeit brauchen. Der Einfluss der Constitution auf die Isomerisationsgeschwindigkeit zeigt sich also auch hier schon in rein qualitativen Versuchen. Am schärfsten lassen sich diese Vorgänge natürlich hier ebenfalls durch Leitfähigkeit bezw. deren allmähliches Sinken bis auf Null oder vielmehr den Chlornatriumwerth nachweisen.

Die zur Herstellung des Gemisches (Farbstoffchlorid + Cyanatrium) nöthige Cyanidlösung wurde durch Vermischen reiner Blausäure und reiner Natronlauge in äquivalenten Mengen für jeden Ver-

sich frisch bereitet. Die aus Ferrocyankalium kohlenstofffrei dargestellte Blausäure war zu Folge ihrer sehr geringen Leitfähigkeit (μ_{15} bei $25^\circ = 0.43$) rein.

Umwandlung von Pararosaniliniumcyanid in Pararosanilin-Leukocyanid.

Die Mischung von 1 Mol.-Gew. Pararosanilinchlorid und 1 Mol.-Gew. Natriumcyanid bleibt in der Verdünnung v_{512} nicht nur bei 0° , sondern auch bei 25° zunächst klar; bei 25° ist nach zehn Minuten, bei 0° erst nach einer Stunde eine deutliche Trübung zu beobachten. Dem entspricht, dass gemäss der folgenden Tabelle die Leitfähigkeit bei 0° viel langsamer als bei 25° zurückgeht. Man sieht ferner durch Vergleich mit den bei der Pararosanilinbase gefundenen Zahlen, dass die Umwandlung des echten Ammoniumcyanides in das Pseudocyanid langsamer vor sich geht, als die des echten Ammoniumhydrates in die Pseudobase, das Carbinol.

Nach Abzug des Kochsalzwerthes ergab sich die

Leitfähigkeit von Pararosanilincyanid bei v_{512} .

t	μ bei 25°	μ bei 0°	t	μ bei 25°	μ bei 0°
1	74.9	36.0	180	—	12.5
2	68.7	—	206	8.1	—
3	63.4	34.8	217	—	9.3
5	51.3	33.6	—	—	*
10	35.8	31.4	457	—	2.4
30	18.5	24.7	525	4.7	—
60	11.9	18.6	28 Stdn. 45 Min.	3.2	—

Die erste Versuchsreihe bei 25° wurde, da in ihr die Umwandlung in das Hydrocyanid fast völlig erreicht war, nach 24 Stunden abgebrochen; in der zweiten Reihe wurde an dem mit * bezeichneten Zeitpunkt constatirt, dass die bei 0° nur noch sehr langsam zurückgehende Leitfähigkeit durch Erwärmen auf 25° und nachheriges Abkühlen und Messen bei 0° weiter vermindert werden konnte. Die Beobachtung wurde hier indessen nicht bis zur absoluten Constanz dieses Systems durchgeführt.

Da a' für CN. bei $25^\circ = 73.5$, so ist für Pararosaniliniumcyanid μ_x bei $25^\circ = 97$ und μ_{512} bei $25^\circ = 89.3$ (schätzungsweise). Daraus lässt sich berechnen, dass nach der ersten Minute bei 25° noch rund 85 pCt. des echten Ammoniumcyanides vorhanden sind.

Versucht man, aus obigen Werthen die Geschwindigkeitsconstante für den Uebergang des Ammoniumcyanides in das Leukocyanid nach der Gleichung zweiter Ordnung zu berechnen, so erhält man, wie bei der Carbinolisierung des Ammoniumhydrates sehr rasch fallende Werthe, beispielsweise bei 25° :

t:	30	60	180
k:	$0.1958 \cdot 10^{-3}$	$0.0462 \cdot 10^{-3}$	$0.0038 \cdot 10^{-3}$

Leukocyanide.

1. Krystallviolett-Leukocyanid, $\text{CN} \cdot \text{C}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$.

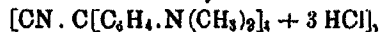
Krystallviolett-Pseudocyanid oder Hexamethyltriamidotriphenylacetonitril ist bisher noch nicht beschrieben worden. Man kann es ähnlich darstellen, wie Müller zuerst das Cyanid aus Pararosanilin erhielt, am bequemsten jedoch durch Zusatz überschüssiger Kaliumcyanidlösung zur kalten Farbstofflösung. Der Niederschlag wird nach dem Absitzen in verdünnter Salzsäure gelöst, durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und durch Ammoniak als rein weisses Cyanid krystallinisch gefällt. Es ist in einem Exsiccator aus braunem Glas zu trocknen, da es sich bei längerer Belichtung schwach violett färbt.

In den üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, ist es löslich. Aus heissem Alkohol krystallisiert es in farblosen, kreuzweise über einander gelagerten Krystallen, aus Benzol in schwach bläulichen Nadeln. Beim Erhitzen färbt es sich zunächst grün, dann braun und schmilzt schliesslich unter Zersetzung bei $288-290^\circ$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4$. Ber. N 14.42. Gef. N 14.09, 14.19, im Mittel 14.14.

Durch Natronlange wird das Cyanid selbst beim Aufsieden nicht verändert, durch Säuren werden Salze gebildet.

Krystallviolett-Leukocyanid-Trichlorhydrat,

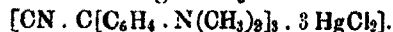


scheidet sich aus der Lösung des Krystallviolett-Leukocyanides in Salzsäure nach längerem Stehen in schönen farblosen Krystallen ab, die nach dem Absaugen über Kalihydrat getrocknet wurden. An der Luft sind sie recht beständig, verwittern jedoch im Exsiccator ein wenig. Sie lösen sich in Wasser völlig klar und farblos mit stark saurer Reaction, auch von Alkohol werden sie aufgenommen.

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{Cl}_3$. Ber. HCl 21.53. Gef. HCl 21.34.

Chlorplatinwasserstoffsäure giebt mit dem Salze nur in concentrirter Lösung und nach dem Erwärmen unter Zusatz von Alkohol, dagegen geben Kaliumdichromat- und Pikrinsäure-Lösung direct Fällungen. Der durch überschüssige Sublimatlösung erhaltene, weisse, flockige, in verdünnten Säuren leicht lösliche Niederschlag ist eine

Doppelverbindung mit Quecksilberchlorid



$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Hg}_3\text{Cl}_6$. Ber. Hg 49.59. Gef. Hg 49.72.

Das jodwasserstoffsäure Salz des Krystallviolett-Leukocyanides stellt feine, farblose Nadeln dar, die sich bei 180° schwarz färben und bei etwa 190° unter Gasentwicklung zersetzen. Aus seiner mit Jodwasserstoff schwach angesäuerten Lösung fällt durch Jodlösung, oder direct aus einer Lösung des Trichlorides durch Jodjod-

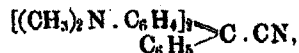
kaliumlösung das Polyjodid, $\text{CN} \cdot \text{C} [\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_3 \cdot 3\text{HJ} \cdot \text{J}_2$, als hellbrauner Niederschlag aus, der aus Alkohol in dunkelbraunen Krystallen vom Schmp. 133--134° erhalten wird.

$\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{J}_5$. Ber. J 61.42. Gef. J. 62.04.

Ein Triocyanid des Krystallviolet-Leukocyanides konnte weder bei Gegenwart noch bei Ausschluss von Wasser durch Einwirkung von Blausäure dargestellt werden.

Der Versuch, das Krystallviolet-Leukocyanid zu Hexamethyltriamidotriphenylacetamid bzw. zu Hexamethyltriamidotriphenylessigsäure zu verseifen, verlief ebenfalls resultatlos; wenigstens kann es aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure nach längerem Stehen unverändert ausgefällt werden. Ebensowenig wurde es durch zwölfstündiges Kochen mit 25-procentiger, alkoholischer Kalilauge verändert.

2. Malachitgrün-Leukocyanid,



wird zweckmässig durch Fällen der Farbstofflösung mit einer Kaliumcyanidlösung, jedoch ausschliesslich in der Kälte dargestellt, da der in der Wärme entstehende grünliche Niederschlag zu zähen, in der Kälte spröde werdenden Klumpen zusammenbackt und unreine Präparate liefert. Durch Lösen des Rohproductes in Salzsäure, Erwärmen mit Thierkohle und Fällen des erkalteten Filtrates mit Ammoniak wurde das Cyanid immer von grünlicher Farbe erhalten. Krystallisirt man jedoch aus einem Gemisch von Benzol und Essigester um, so scheidet es sich in schönen, farblosen Krystallen ab, welche freilich schon beim Abwaschen mit Ligroin auf Thon wieder eine schwach grünliche Färbung annehmen. Malachitgrün-Leukocyanid schmilzt unter Zersetzung und partieller Grünfärbung bei 176°. Es löst sich nicht in Wasser und Ligroin, schwer in Alkohol, leichter in Benzol, Chloroform, heissem Essigester und Aether.

$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_3$. Ber. N 11.85. Gef. N 11.86.

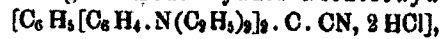
Die Salze, z. B. das Chlorhydrat, krystallisiren viel schlechter als die des Krystallviolet-Leukocyanids, färben sich auch viel leichter und wurden deshalb nicht genauer untersucht.

3. Brillantgrün-Leukocyanid, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \text{C} \cdot \text{CN}$.

Darstellung und Eigenschaften des Rohproductes sind denen der Malachitgrünverbindung ganz analog. Durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Aethylacetat resultirt es in rein weissen Krystallen vom Schmp. 160°, die sich jedoch auch nach einiger Zeit grünlich färben.

$\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{N}_3$. Ber. N 10.24. Gef. N 10.30.

Brillantgrün-Leukocyanid-Dichlorhydrat,



krystallisiert ziemlich schwierig aus der salzsauren Lösung des Leukocyanides in kleinen, fast farblosen, ein wenig gelblichen Krystallen, die beim Liegen an der Luft leicht grünlich werden. In kaltem Wasser ist es mit saurer Reaction und schwach grünlicher Farbe löslich.

$\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{Cl}_2$. Ber. HCl 15.05. Gef. HCl 15.88.

Leukosulfonsäuren

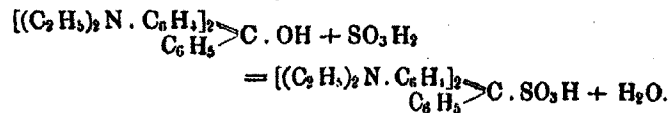
(Sulfonsäuren vom Carbinoltypus).

Von den Producten der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Leukohydrate (Carbinole) bzw. Farbstoffsalze der Triphenylmethanreihe sind die Derivate der Brillantgrünreihe am besten charakterisirt und am leichtesten zu erhalten. Sie seien deshalb auch an die Spitze gestellt.

Brillantgrün-Leukosulfonsäure,



erhält man aus dem Carbinol nach folgender Gleichung durch Einwirkung von Schwefeldioxyd:



Brillantgrünsulfatlösung wird mit Ammoniak gefällt, die Fällung mit Aether aufgenommen und nach dem Absitzen und Filtriren in diese ätherische Lösung Schwefeldioxyd im Ueberschuss eingeleitet, wobei sich sogleich unter Entfärbung die farblose Sulfonsäure abscheidet. Zur Reinigung muss sie, wie wiederholte Schwefeldioxydbestimmungen ergaben, noch einmal in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt werden. Sie schmilzt bei 154° .

Bei der Analyse der im Exsiccator gewichtsconstant gewordenen Substanz wurde die als Sulfongruppe eingetretene Schwefelsäure hier wie in fast allen analogen Fällen maassanalytisch bestimmt. Die im geschlossenen Destillationsapparat mit luftfreiem Wasser und luftfreier Salzsäure übergossene Substanz wurde im Kohlensäurestrom gekocht, das entweichende Schwefeldioxyd in einem Jodlösung enthaltenden Peligot'schen Rohr absorbiert und der Ueberschuss der Letzteren zurückgemessen. Zur Vermeidung von Jodverlusten war hinter die Vorlage noch eine Lösung von Natriumthiosulfat eingeschaltet worden, deren nur wenig veränderter Titer natürlich ebenfalls berücksichtigt wurde.

$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{SO}_3$. Ber. SO_2 13.73, N 6.07.

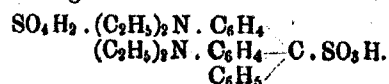
Gef. » 13.49, » 6.37.

Wie schon aus der Methode der Schwefeldioxydbestimmung hervorgeht, wird also die Sulfogruppe aus dieser Sulfonsäure durch Mineralsäuren leicht als Schwefeldioxyd entfernt. Aehnlich wie bei den normalen Diazosulfonaten tritt auch hier der Geruch nach Schwefeldioxyd schon beim Uebergießen der Verbindung mit Mineralsäuren auf.

Aus der Darstellung ist schon ersichtlich, dass die Substanz in Aether unlöslich, dagegen in Alkohol löslich ist. Wasser nimmt sie nur wenig mit saurer Reaction auf; andere Flüssigkeiten lösen sie garnicht. Die in der Kälte fast farblose, wässrige Lösung färbt sich beim Erhitzen rasch dunkelgrün. Verdünnte Natronlauge löst auch nur unter Zersetzung. Setzt man nämlich zu der wässrigen Suspension selbst bei Kühlung eine unzureichende Menge Natronlauge, so erhält man dunkelgrüne, nicht ganz klare Filtrate, die auch durch mehrfaches Filtriren nicht völlig durchsichtig zu erhalten sind und sich beim Stehen unter Entfärbung völlig zersetzen. Heisse Natronlauge zersetzt augenblicklich und scheidet anscheinend Carbinol ab. In den alkalischen Filtraten wurde die schweflige Säure als Schwefelwasserstoff durch Reduction mit Salzsäure und reinen Aluminiumspähnen nachgewiesen. Die Leukosulfonsäure löst sich in verdünnter Salzsäure mit orangegelber Farbe, die nach dem Verdünnen in Grün übergeht; sie wird also in Brillantgrünfarbsalz zurückverwandelt.

Beständiger und leichter rein zu erhalten ist die Verbindung dieser Sulfonsäure bezw. dieses inneren sulfonsauren Salzes mit einem Molekül Schwefelsäure. Sie entsteht direct durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf das Farbstoffsalz.

Brillantgrünsulfat-Leukosulfonsäure,



Leitet man in eine wässrige Suspension von Brillantgrünsulfat unter Umrühren Schwefeldioxyd ein, so wird dasselbe bei fortgesetztem Einleiten nahezu völlig in eine farblose Substanz verwandelt. Etwaige in derselben noch befindliche Partikel unveränderten Farbstoffes können durch Filtration des Gemisches durch engmaschige ungestärkte Gaze leicht zurückgehalten und entfernt werden, während der farblose Körper in Folge seiner feinen Vertheilung hindurchgeht. Er wird durch Absaugen auf einem gehärteten Filter von der Mutterlauge getrennt, mit wenig Wasser gewaschen und nach dem Abpressen auf Thon über Phosphorperoxyd und Schwefelsäure getrocknet, wobei er seine ursprünglich rein weisse Farbe gegen eine schwach grünliche vertauscht. So wurde der Körper für die nachstehenden Analysen verwendet.

Das angelagerte Schwefeldioxyd wurde auf die oben beschriebene Weise, der Gesamtschwefel durch Oxydation der wässrigen Lösung des Körpers mit Natriumsuperoxyd und Ermittlung der Schwefelsäure in dem mit $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure neutralisirten Filtrat nach Clemm maassanalytisch bestimmt.

$C_{27}H_{35}N_3S_2O_7$. Ber. N 4.98, S 11.38, SO_2 11.37.

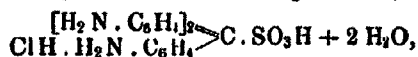
Gef. » 5.29, » 11.69, » 10.65, 11.29, 12.05.

Brillantgrünesulfat-Leukosulfonsäure krystallisirt aus heissem Wasser in traubigen Aggregaten, die aus feinen, farblosen Nadeln bestehen. Auch das umkrystallisirte Product wird allmählich grünlich; es schmilzt glatt bei 137° unter Gasentwicklung und Dunkelgrünfärbung. Seine schwach grünliche, wässrige Lösung reagirt sauer, sie wird durch Säurezusatz gelblich und hernach durch Erwärmen weinroth. Auch Chloroform und Alkohol wirken lösend, Benzol und Aether dagegen nicht.

Die Versuche, aus dem Sulfat durch Ausfällung der Schwefelsäure mit der berechneten Menge Baryumhydroxyd die vorher beschriebene freie Sulfonsäure zu erhalten, ergaben kein günstiges Resultat und wurden daher abgebrochen.

Aus Krystallviolet und Schwefeldioxyd liessen sich keine festen Producte isoliren; die entfärbten, sehr concentrirten Lösungen schieden nämlich selbst nach längerem Stehen keine festen Körper ab; auch durch Zusatz von Alkohol konnte keine Fällung, sondern nur wieder Blaufärbung hervorgerufen werden. Beständiger ist das *p*-Rosanilin-derivat.

Pararosanilinechlorhydrat-Leukosulfonsäure,
sog. Fuchsin-schweflige Säure,



ist als Einwirkungsproduct von schwefliger Säure auf Pararosanilinechlorhydrat folgendermaassen in fester Form erhalten worden. Man übergiesst das fein geriebene Fuchsin mit sehr wenig Wasser und leitet anhaltend Schwefeldioxyd ein, wobei sich die feste »Fuchsin-schweflige Säure« als fast weisse, nur ein wenig gelbliche, mikrokrySTALLINISCHE Masse unter einer schwach bräunlichgelben Lösung absetzt. Sie wird rasch scharf abgesaugt und nur mit sehr wenig reinem Wasser nachgewaschen, da sie in schwefligsäurehaltigem Wasser sehr leicht löslich ist. Beim Trocknen nimmt sie bald eine schwach röthliche Färbung an, deren Intensität sich beim Aufbewahren allmählich vermehrt. Zu Folge zahlreicher, mit jedesmal frisch dargestelltem Material ausgeführter Analysen erwies sie sich als genügend rein und enthielt »siccatortrocken« stets zwei Moleküle Krystallwasser.

$C_{19}H_{20}N_2O_3ClS + 2 H_2O$.

Ber. N 9.55, Cl 8.04, SO_2 14.53.

Gef. » 10.01, » 7.38, » 14.67, 14.96, 14.35, 14.57.

Diese Verbindung liegt sicher der bisher nur in Lösung bekannten Fuchsin-schwefligen-Säure zu Grunde, da die wässrige (ev. mit wenigen Tropfen einer wässrigen schwefligen Säure versetzte) Lösung dieser Pararosanilinchlorhydrat-Leukosulfonsäure mit Aldehyden die bekannte Farbenreaction in gleicher Weise und mit gleicher Nuance giebt. So z. B. färbt sich diese Lösung mit Acetaldehyd, Benzaldehyd, Formylphenyllessigsäureäthylester ebenso wie ein aus *p*-Fuchsin, primärem Natriumsulfit und Salzsäure bereitetes Reagens. Die Farbenreaction dieser Säure mit Aldehyden dürfte sich wohl so erklären, dass das an sich schon sehr leicht wieder in Fuchsin zurückgehende Schwefligsäure-Anlagerungsproduct durch Aldehyde noch leichter in seine Componenten gespalten wird, vielleicht indem der Aldehyd sich mit dem Fuchsin unter dem Einfluss der schwefligen Säure condensirt. Wenn unsere anderen, vielfach variirten Versuche, aus wässrigen, mit Schwefeldioxyd entfärbten *p*-Fuchsinlösungen die feste Säure zu isoliren, misslangen, so lag dies nur daran, dass alle diese Lösungen wegen der Schwerlöslichkeit des Fuchsin verdünnt sein mussten und die Sulfosäure so unbeständig ist, dass sie beim Einengen in ihre Componenten zerfällt. So beobachteten wir sogar, dass durch einen Kohlensäurestrom schon in der Kälte nach wenigen Minuten das Schwefeldioxyd partiell entfernt und damit der Farbstoff regenerirt wird.

II. Umwandlung von Azonulmbasen.

1. Rosinduline.

Die Versuche mit dem technisch wichtigsten Rosindulinfarbstoff, dem Phenylrosindulin, scheiterten an der Schwerlöslichkeit seines Chlorhydrates; das aus dem Handelsproduct nach den Angaben von O. Fischer und Hepp¹⁾ rein dargestellte Salz gab nicht einmal bei v_{1024} eine klare Lösung. Wir begnügten uns deshalb, durch die minimale Leitfähigkeit eines mit dem freien Phenylrosindulin geschüttelten Wassers nachzuweisen, dass Phenylrosindulin ein Nicht-elektrolyt ist.

Etwas besser gelangen die Versuche beim Rosindulin selbst, von welch' werthvollem Material wir eine besonders für diese Zwecke bereitete, ganz reine Probe den HHrn. Prof. Bernthsen und Schraube verdanken. Aus dieser fein zerriebenen Rosindulinbase liess sich durch anhaltendes Schütteln und Erwärmen mit der berechneten Menge Salzsäure und Leitfähigkeitswasser eine Chlorhydratlösung von der Verdünnung v_{256} herstellen.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2621.

Leitfähigkeit von Rosindulinchlorhydrat.

v	μ bei 25°	μ bei 0°	β (0-25°)
256	94.0	49.9	0.0188
512	95.7		
1024	95.9		
∞	99.5	52.7 aus β	

Aus obigen Zahlen lässt sich für die echte Ammoniumbase, das Rosinduliniumhydrat

$$\mu_{\infty} \text{ bei } 25^{\circ} = 225.3$$

$$\mu_{\infty} \text{ bei } 0^{\circ} = 129.9$$

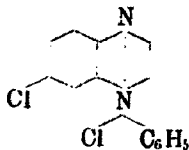
berechnen.

Die Umlagerung der Rosinduliniumbase

in freies Rosindulin, im System (Rosindulinchlorhydrat $v_{256} + \text{Na OH } v_{256} = \text{Rosinduliniumhydrat } v_{512} + \text{Na Cl } v_{512}$) erfolgt ausserordentlich rasch, ist aber, obgleich augenblicklich nach dem Mischen der Lösungen die Hauptmenge der Pseudobase ausfällt, dennoch in den letzten Umsetzungsstadien gut zu verfolgen; jedoch zeigte das gemessene System eine Abnormität. Trotz anfänglich raschen Sinkens blieb nämlich der Leitfähigkeitswerth erheblich über dem Kochsalzwerth stehen, um alsdann sogar wieder zu steigen — eine wiederholt beobachtete Erscheinung, welche hier wohl nach den bereits vorliegenden Beobachtungen¹⁾ durch Anziehung von Kohlensäure seitens der Ammoniumbase hervorgerufen sein dürfte. Wir verzichten deshalb auf Wiedergabe der wenig charakteristischen Messungen an diesem System und erwähnen nur, dass beispielsweise bei 25° der Maximalwerth von 23.4 Einheiten nach 22 Minuten auf 5.5 Einheiten gefallen war.

2. Rosindonchloride und Rosindone.

Von diesen Körpern mit der charakteristischen chlorhaltigen Gruppe



wurden uns Rosindonchlorid, Isorosindonchlorid und Chlorphenophenazoniumbromid durch Hrn. O. Fischer freundlichst zur Verfügung gestellt. Die Präparate konnten der geringen Menge wegen nicht weiter gereinigt werden und wurden nur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die wässrigen Lösungen waren nie ganz klar; speciell im Falle des Chlorphenophenazoniumbromids setzten sie Flocken und

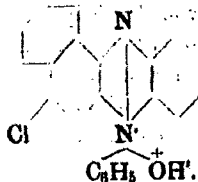
¹⁾ Ann. d. Chem. 256, 237.

Häutchen an den Gefässwänden ab. Vielleicht erklären sich aus diesem Umstande verschiedene Abnormitäten, so vor allem die abnorm grosse

Leitfähigkeit des Rosindonchlorids:

v :	64	128	256	512	1024
bei 25° μ :	128.8	132.5	135.6	137.6	138.8
" 0° μ :			72.6		
β ($0-25^{\circ}$):			0.0186		

Durch graphische Extrapolation wurde μ_{32} 124.5 und $\mu_{140.5}$ gefunden, sodass sich die Differenz Δ_{124-32} zu 14.3 und die Wanderungsgeschwindigkeit des Chlorrosindonkations zu 70.3 bei 25° bzw. 37.6 bei 0° ergeben würde. Diese letzteren Werthe sind verdächtig hoch, nämlich etwa dreimal so gross, als diejenigen für ähnliche Farbstoffkationen von annähernd gleicher Atomzahl. Trotzdem liess sich wenigstens mit Sicherheit erkennen, dass im System (Rosindonchlorid $v_{256} + 1 \text{ Mol. NaOH } v_{256} = \text{NaCl } v_{512} + \text{Chlornaphtphenazoniumhydrat } v_{512}$) diese letztere Base als echtes Ammoniumhydrat vorhanden ist und bleibt. Denn die Mischung erhält sich während der Beobachtungsdauer klar und ihre sehr grosse Leitfähigkeit ging nur so langsam zurück, wie dies bei sehr weitgehend dissociirten Basen in Folge von Kohlensäureabsorption stets beobachtet wird. Die Lösung enthält also die sich nicht isomerisirende Ammoniumbase, das Chlornaphtphenazoniumhydrat:



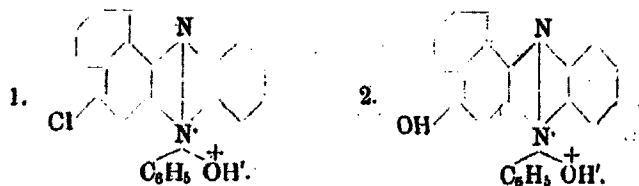
Denn es wurde nach Abzug des Chlornatriumwerthes beobachtet:

Die Leitfähigkeit für Chlornaphtphenazoniumhydrat bei 0° und v_{512} :

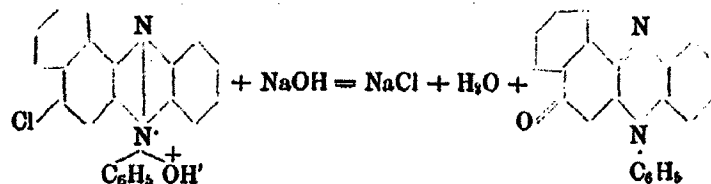
t :	2	5	10	30	60
μ :	110.4	105.6	103.3	100.4	99.2

Das System (Rosindonchlorid + 2 Mol. NaOH) ergab bei v_{512} bei 0° und bei 25° rasch sinkende, aber ungleich höhere Leitfähigkeitswerthe. Da in diesem System ausser einem Molekül Chlornatrium entweder ein Molekül Natriumhydrat und ein Molekül Chlornaphtphenazoniumhydrat (1) oder noch ein zweites Molekül Chlornatrium und ein Molekül Oxynaphtphenazoniumhydrat (2) vorhanden sein könnte, eine Entscheidung hierüber aber nicht möglich ist, so hat die

Anführung und Discussion der gefundenen Leitfähigkeitswerthe keine Bedeutung. Man kann jedoch aus den anfangs hohen, aber namentlich



bei 25° rasch sinkenden Werthen wenigstens sicher soviel schliessen, dass anfangs auch hier eine echte Ammoniumbase vorhanden ist. Wahrscheinlich wird dieselbe Chlornaphtophenazoniumhydrat sein, welches sich unter dem Einfluss der Natronlauge langsam nach der Gleichung:



zu Rosindon umsetzen dürfte. Damit stimmt überein, dass die Mischung anfangs klar ist, aber langsam bei 0°, rasch dagegen bei 25° Rosindon abscheidet.

Das einfache (nicht von der Naphtalinreihe derivirende) Chlorphenophenazoniumbromid gab in Lösung ein sehr schlechtes Minimum. Seine absoluten Leitfähigkeitswerthe sind viel kleiner als die des vorher besprochenen Chlornaphtophenazoniumchlorids und liegen den normalen Werthen für Farbstoffsalze nahe. Ihre starke Zunahme deutet auf eine erhebliche Hydrolyse.

Leitfähigkeit von Chlorphenophenazoniumbromid.

ν :	64	128	256	512	1024
μ :	82.8	88.3	91.8	96.0	101.1.

Weitere Versuche mussten wegen der Zersetzlichkeit des Salzes schon in rein wässriger Lösung unterbleiben, da sich aus der Lösung langsam ein graubrauner Niederschlag abschied.

Rosindon selbst erwies sich als Nichtelektrolyt.

3. Flavindulin.

Der Farbstoff wurde nach den Angaben von Hinsberg und Garfunkel¹⁾ dargestellt. Um ihn jedoch ganz aschenfrei zu erhalten, wurde die Base in Chloroform gelöst, nach der Filtration mit

¹⁾ Ann. d. Chem. 292, 266.

verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und das durch Eindampfen erhaltene Chlorhydrat nochmal umkrystallisirt.

Leitfähigkeit von Flavinduliniumchlorid.

v:	64	128	256	512	∞
bei 25° μ:	86.8	89.1	91.0	92.5	97.0 im Mittel
» 0° μ:	44.4	46.5	47.2	47.5	50.2 aus β
β. (0°–25°):	0.0194	0.0191	0.0193	0.0195	

Die Leitfähigkeit des Chlorhydrates zeigt, dass es sich von einer echten starken Azoniumbase ableitet. Das System (Flavindulinchlorhydrat $v_{256} + \text{NaOH } v_{256} = \text{Flavindulinbase } v_{512} + \text{NaCl } v_{512}$) liess dagegen selbst bei 0° keinerlei Andeutung des dem Farbsalz zugehörigen echten Azoniumhydrates erkennen. Wie sofort das freie Flavindulin quantitativ ausfiel, so wurde auch — abgesehen von dem unvermeidlichen kleinen Temperaturfehler — der Nullwerth bezw. der Kochsalzwerth fast sofort erreicht. Gefunden wurde, wieder nach Abzug des Chlornatriumwerthes:

die Leitfähigkeit der Flavindulinbase bei 0° und v_{512} .

t:	1	2	3	5	10	20	60
μ:	3.4	2.4	1.9	1.3	0.7	0.3	0.0.

Das Flavinduliniumhydrat isomerisirt sich also fast augenblicklich zur isomeren Pseudoflavindulinbase.

III. Nichtumwandelbare Farb-stoffbasen.

1. Phenosafraninbase.

Für Phenosafraninchlorhydrat, das wir in vorzüglicher Reinheit der Freundlichkeit des Hrn. Nietzki verdanken, konnten wir auch nach wiederholtem Ausfällen des Farbstoffes aus seiner wässrigen Lösung mit Salzsäure und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser nicht die Leitfähigkeitswerthe Miolati's erhalten. Die unsrigen blieben stets fast zehn Einheiten höher und waren constant, sodass wir sie für richtig halten müssen. Wir verwandten bei 130° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Farbstoff.

Leitfähigkeit von Phenosafraninchlorhydrat.

v:	256	512	1024	∞ in Mittel
μ bei 25°:	90.6	91.7	92.6	96.0
μ » 0°:	48.2	48.6	48.7	
β. (0°–25°):	0.0187	0.0188	0.0190.	

Die Messung der Mischung (Phenosafraninchlorhydrat $v_{256} + \text{NaOH } v_{256} = \text{NaCl } v_{512} + \text{Phenosafraninbase } v_{512}$) ergab — wieder nach Abzug des Chlornatriumwerthes — folgende

Leitfähigkeit der Phenosafraninbase bei v_{512} .

t:	2	5	10	30	60	120	150
μ bei 25°:	176.6	176.6	174.4	170.3	162.3	146.8	138.3
μ » 0°:	112.3	108.5	105.5	102.2	100.3	94.1	92.3.

Phenosafraninhydrat ist also eine ebenso starke wie beständige, nicht isomerisierbare Ammoniumbase; da der Grenzwert für Phenosafraninhydrat bei $25^{\circ} = 221.8$, bei $0^{\circ} = 128.1$ ist, so bleibt die beobachtete Differenz der Leitfähigkeit gegen den Grenzwert nur wenig hinter derjenigen zurück, die sich bei den stärksten Basen, wie Kali oder Phenyltrimethylammoniumhydrat, stets zeigt. Sie beträgt z. B. für Phenosafraninhydrat v_{519} bei $25^{\circ} 45.2$ Einheiten, für Phenyltrimethylammoniumhydrat bei v_{256} und $25^{\circ} 39$ Einheiten.

Dass das Sinken der obigen Leitfähigkeitswerthe fast ausschliesslich auf Absorption von Kohlensäure in dem nur lose verschlossenen Messgefäss zurückzuführen ist, war schon in Anbetracht der Existenz von Phenosafranincarbonat wahrscheinlich, wurde jedoch dadurch direct bewiesen, dass auch eine nicht umwandelbare, echte, quaternäre Ammoniumbase unter denselben Bedingungen sich ganz analog verhielt. Gefunden wurde nämlich für

Trimethylphenylammoniumhydrat,

dass dessen Anfangsleitfähigkeit μ_{256} bei $25^{\circ} = 189.8$ nach einer Stunde auf 185.0, nach 4 Stunden auf 158.6, nach 24 Stunden auf 80.4 Einheiten im Leitfähigkeitsgefäss gefallen war.

Das feste Phenosafranin ist schon nach Nietzki und Otto¹⁾ nicht die echte unveränderte Base. Ein nach deren Angaben hergestelltes, sehr schön krystallisirtes Präparat, das frei von Kohlensäure war, indessen je nach der Bereitung entweder Spuren von Schwefelsäure oder von Salzsäure enthielt, war in Wasser schwer löslich, was schon gegen die echte Ammoniumbase spricht, und ergab folgende eigenthümliche Leitfähigkeitswerthe bei 25° ; als Molekulargrösse wurde die durch Nietzki's Analysen festgelegte Zahl 304.3 angenommen.

Leitfähigkeit des festen Phenosafranins.

v:	256	512	1024.
μ bei 25° :	80.2	82.4	83.2.

Wie man sieht, sind diese Zahlenwerthe für eine Ammoniumbase auffallend klein und erinnern vielmehr an die eines Salzes, wofür auch die geringe Zunahme der μ -Werthe mit der Verdünnung spricht. Die Erscheinung wurde jedoch, als dem ursprünglichen Zweck der Arbeit ferner liegend, nicht eingehender untersucht.

2. Methylenblaubase.

Das nach Bernthsen's²⁾ Angaben gereinigte Chlorhydrat ergab uns dieselben Leitfähigkeitswerthe bei 25° wie Miolati:

v:	256	512	∞
μ bei 25° :	93.3	95.5	99.4 im Mittel
μ „ 0° :	49.0	49.9	51.9 aus β
β ($0^{\circ} - 25^{\circ}$):	0.0190	0.0191.	

¹⁾ Diese Berichte 21, 1592.

²⁾ Ann. d. Chem. 280, 189.

Die freie Methylenblaubase, untersucht im System (Methylenblauchlorid $v_{256} + \text{NaOH } v_{256} = \text{NaCl } v_{512} + \text{Methylenblaubase } v_{512}$) ist eine starke, in verdünnter, wässriger Lösung bei 0° wie bei 25° ziemlich beständige, echte Ammoniumbase, deren Leitfähigkeit ebenfalls im Wesentlichen durch Absorption von Kohlensäureanhydrid langsam zurückgeht. Gefunden wurde nach Abzug des Chlornatriumwerthes die

Leitfähigkeit der Methylenblaubase bei v_{512} .

t:	2	5	10	30	60	90	245
μ bei 0° :	98.8	96.5	94.9	93.5	—	90.7	79.2
μ „ 25° :	149.9	148.1	147.2	139.8	182.4	—	—

Die Werthe der Methylenblaubasenlösung bleiben, wie man sieht, bei 0° recht stabil; bei 25° stiegen sie allerdings etwas rascher als die der Safraninbase und des Phenyltrimethylammoniumhydrates. Deshalb dürfte hier durch das Fallen der μ -Werthe ausser einem Kohlensäurefehler auch noch eine, obgleich geringe Zersetzung der Base angedeutet werden, um so mehr, als die nach Bernthsen aus concentrirten Lösungen erhaltene feste Methylenblaubase nach jenem Autor und auch nach unseren Versuchen schon Zersetzungsproducte enthält.

Wahrscheinlich auch in Folge grösserer Zersetzlichkeit der Methylenblaubase liegen deren Anfangswerthe nicht wie die aller starken Basen nur um rund 30–40 Einheiten bei 25° tiefer als die theoretisch berechneten, sondern differiren noch weit mehr. Da sich nämlich für die Methylenblaubase μ_∞ bei 25° zu 225.2 und bei 0° zu 129.1 Einheiten berechnet, so bleiben die beobachteten Anfangswerthe bei 25° um rund 75, bei 0° um rund 30 Einheiten, also um etwa das Doppelte, zurück.

Die bei gewöhnlicher Temperatur vorsichtig im Vacuum zur Trockne eingedampfte Lösung der mit Silberoxyd hergestellten Base besass die von Bernthsen (l. c.) angegebenen Eigenschaften. Die entchlorte Lösung roch ein wenig nach Dimethylamin. Der feste Rückstand zeigte in wässriger Lösung bei 25° und v_{512} die molekulare Leitfähigkeit von rund 48 Einheiten, also mehr als 100 Einheiten weniger als die direct hergestellte und gemessene wässrige Lösung. Die Leitfähigkeit dieses festen Rückstandes wird jedenfalls theilweise auch von den Zersetzungsproducten der Base bzw. vielleicht von Methylenblaucarbonat herrühren, sodass dieser Rückstand nur zum Theil aus unzersetzter Methylenblaubase bestehen kann.

Schliesslich erlauben wir uns, den HHrn. Bernthsen, O. Fischer, Laubenheimer und Nietzki, welche uns freundlichst verschiedene Farbstoffe zur Untersuchung überliessen, hierfür aufrichtig zu danken.

39. A. Stock: Ueber die Constitution des Auramins.

(Eingegangen am 20. Januar.)

Der Wunsch, die Constitution des Auramins endgültig zu entscheiden, hat C. Graebe¹⁾ veranlasst, die Imine und Phenylimine der Substitutionsproducte des Benzophenons einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen. Er kommt dabei zu dem Schluss, dass die Auraminfarbstoffe im Gegensatz zu der von mir²⁾ vor längerer Zeit ausgesprochenen Ansicht, die Salze der Imine diamidirter Benzophenone seien. Die Existenz zweifach substituierter Auramine, die durch eine Iminformel nicht erläutert werden kann, glaubt Graebe bis zur Einbringung des Gegebeweises bezweifeln zu müssen.

Ich hatte seiner Zeit zur Isolirung des Methylphenylauramins das Chlorzinkdoppelsalz benutzt, das ich jedoch nicht rein erhielt, sodass ich keine directe Analyse beibringen, sondern nur das Verhältniss von Kohlenstoff und Stickstoff feststellen konnte. — Es ist mir nunmehr gelungen, das Rhodanat des Methylphenyl- und des Diphenyl-Auramins in krystallisirter Form zu erhalten. Versetzt man eine wässrige Lösung von salzsaurem Methylphenylauramin, sei es nun aus dem Chlorid des Tetramethyldiamidobenzophenons und Methylanilin oder nach dem Verfahren des D. R.-P. 44 077³⁾ aus Dimethylamidobenzomethylanilin und Dimethylanilin hergestellt, mit einer Rhodanammoniumlösung, so erhält man wie beim Auramin⁴⁾ und anderen basischen Stoffen ein in Wasser schwer lösliches Rhodanat, das sich zu harzigen Massen zusammenballt. Dieser Niederschlag wird in Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Aether versetzt; reibt man nun mit einem Glasstab an den Gefässwänden, so beginnt das Rhodanat in granatrothen Krystallen sich auszuscheiden. Durch nochmaliges Lösen in Alkohol und Ausscheiden mittels Aether kann das Präparat weiter gereinigt werden. Auch durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung kann der Farbstoff krystallisirt erhalten und aus 60-procentigem, warmem Alkohol umkrystallisirt werden.

Zur Analyse wurden Präparate benutzt, die durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether gereinigt waren.

Gef. C 71.3, H 7.1, N 13.3.

Zwei andere Präparate lieferten beim Spalten mit Alkali 63 bezw. 63.5 pCt. Keton und enthielten 13.7 bezw. 14.1 pCt. Rhodanwasserstoff. Methylphenylauraminrhodanat, $C_{25}H_{27}N_4S$, verlangt: C 72.1, H 6.7, N 13.5, CNSH 14.2, Keton 64.4 pCt.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1678. ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 47, 401.

³⁾ Diese Berichte 21, R. 768.

⁴⁾ Unter Auramin kurzweg ist stets der im Handel befindliche Farbstoff verstanden.

Das durch Alkalisplaltung neben dem Keton entstehende Amin erwies sich als Methylanilin (durch die Acetverbindung identificirt). — Nach Albrecht¹⁾ entsteht aus Auraminchlorhydrat und Cyankalium das Hydrocyanauramin, eine farblose Verbindung, die mit Säuren unter Ammoniakabspaltung in einen grünen, unbeständigen Farbstoff übergeht. Eine analoge Verbindung entsteht, wenn man Salze des Methylphenylauramins mit Cyankalium in Wechselwirkung bringt. Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man z. B. in der Weise, dass man feingepulvertes Methylphenylauraminrhodanat in Wasser suspendirt, mit Aether überschichtet und unter Umschütteln allmählich bis zum Verschwinden des Farbstoffs Cyankaliumlösung zusetzt. Beim langsamen Verdunsten des Aethers krystallisirt das Methylphenylhydrocyanauramin in grossen, etwas gelblich gefärbten Krystallen vom Schmp. 99° aus.

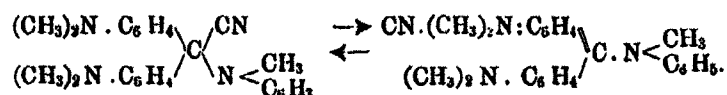
Die Analyse ergab Zahlen, die der Formel $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ entsprechen.

$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{N}_4$. Ber. C 78.1, H 7.3, N 14.6.

Gef. » 77.8, » 7.5, » 15.0.

Ganz wie das Hydrocyanauramin wird der Körper durch Säuren in einen unbeständigen grünen Farbstoff übergeführt; natürlich wird hier statt Ammoniak Methylanilin abgespalten.

Die nahe Beziehung des vorliegenden Körpers zum Methylphenylauramin zeigt sich darin, dass er sehr leicht wieder in den Farbstoff zurückverwandelt werden kann. Schon beim Erwärmen mit Alkohol erhält man stets eine gelbroth gefärbte Lösung, in der offenbar ein Theil der Hydrocyanverbindung in das tautomere Cyanid des Methylphenylauramins übergeht und sich zwischen diesen beiden Tautomeren ein Gleichgewichtszustand herstellt:



Erwärmt man nun eine alkoholische Lösung des Methylphenylhydrocyanauramins mit Schwefel, so geht der als Farbstoffcyanid vorhandene Theil durch Schwefelaufnahme in das Rhodanat des Farbstoffs über und neue Mengen der Hydrocyanverbindung werden sich zu Farbstoffcyanid isomerisiren, die dann wieder durch Schwefelaufnahme in Methylphenylauraminrhodanat übergehen.

Eine solche, einige Zeit mit Schwefel erwärmte, alkoholische Lösung des Methylphenylauramins giebt alle Reactionen des Methylphenylauramins. Mit Säuren sowohl als Alkalien tritt Spaltung in Methylanilin und Keton ein; Ammoniak führt in Auramin über.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3294.

Es sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, dass auch das noch nicht beschriebene Hydrocyanphenylauramin (erhalten aus Phenylauraminchlorhydrat und Cyankalium, Schmp. 160°) und das Hydrocyanauramin Albrecht's durch Erwärmen mit Schwefel in alkoholischer Lösung wieder in Phenylauramin bzw. Auramin übergehen.

Höchst a. M., Januar 1900.

**89. Stefan Meyer: Bemerkung zu der Abhandlung
der HHrn. H. du Bois und O. Liebknecht:
Molekulare Susceptibilität der Salze seltener Erden.**

(Eingegangen am 8. Januar.)

In ihrer Abhandlung vom 13. November 1899¹⁾ haben die genannten Forscher gesagt, ich hätte die Mittheilung der HHrn. A. P. Wills und O. Liebknecht²⁾, eingereicht 30. Juni 1899, übersehen. Nun war es mir schon deshalb unmöglich, damals diese Publication zu sehen, weil sie zur Zeit, als ich die meine zur Drucklegung absandte³⁾, überhaupt noch nicht im Drucke vorlag⁴⁾.

Diese Mittheilung vom 30. Juni enthält nun bezüglich der seltenen Erden nur insofern Neues, als, und zwar nur qualitativ, die naheliegende Thatsache, dass die zwei Bestandtheile des paramagnetischen Didym, Neodym und Praseodym, gleichfalls paramagnetisch sind, gefunden wird.

Abgesehen von einigen, von mir schon etwas früher veröffentlichten Ergebnissen⁵⁾ liegen für Lanthan, Cer und Didym mehrere ältere Bestimmungen (so von G. Wiedemann und G. Quincke) vor, für Yttrium und Erbium ausserdem aber auch noch die älteren Messungen von Ångström⁶⁾, die derselbe an den sehr gut gereinigten Substanzen der HHrn. Nilson und Peterson vorgenommen hat.

¹⁾ Diese Berichte 32, 3348.

²⁾ Verh. d. deutsch. phys. Gesellsch. I, 170.

³⁾ Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. Wien, 6. Juli 1899. Wied. Ann., 8. Juli 1899.

⁴⁾ Wohl nur versehentlich citiren die Herren bei der Arbeit von A. P. Wills und O. Liebknecht den Einreichungstermin und bei meiner die Zeit des Erscheinens.

⁵⁾ Vergl. Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. Wien, 108, IIa, 184 vom 2. März 1899 und ibid. 767 vom 8. Juni 1899.

⁶⁾ Diese Berichte 13, 1465.

Dieser hat qualitativ auch noch den Paramagnetismus von Ytterbium erkannt und unter anderem Sc_2O_3 und La_2O_3 diamagnetisch gefunden¹⁾.

Die wesentlich neue Thatsache aber, dass es sich hier um eine Reihe von Elementen handelt, die in gleichen Verbindungen ebenso stark und stärker (im Erbium bis viermal) magnetisch sind, als diejenigen der Eisengruppe, habe ich wohl zuerst nachgewiesen.

Auch darin, dass quantitative Vergleiche zwischen den an gelösten Salzen und den von mir an trocknen Verbindungen gefundenen Zahlen derzeit noch nicht möglich seien, kann ich den genannten Forschern nicht beistimmen. Meine Zahlen für den Molekularmagnetismus der Reihe der seltenen Erden stimmen in Anbetracht der Schwierigkeiten, wohldefinierte Substanzen zu erhalten, genügend überein und liefern für ansteigende Suszeptibilitätscoefficienten die ganz bestimmte Folge La, Ce, Pr, Nd, (Yb), Sa, Gd, E und zwar verhalten sich²⁾

Pr : Nd : Sa : Gd : E wie 2 : 5 : 10 : 23 : 40,

während die aus Lösungen gewonnenen Daten der HHrn. du Bois und Liebknecht³⁾ für den Atommagnetismus ergeben:

Pr : Nd : Sa : Gd : E wie 3 : 5 : 12 : 26 : 37⁴⁾.

Die Zahlen stimmen mit Rücksicht darauf, dass die von mir und den genannten Herren benutzten Substanzen sicherlich nicht völlig gleich rein waren, überraschend gut mit den meinigen und bestätigen nicht nur die von mir aufgestellte Reihenfolge auf das Beste, sondern zeigen auch, dass die von den HHrn. du Bois und O. Liebknecht erhaltenen Werthe mit den nach meinem Verfahren erhaltenen, absoluten Zahlen recht gut übereinstimmen. — Dass der Paramagnetismus von Yttrium nur von Beimengungen herrührt, habe ich schon früher⁵⁾ wahrscheinlich gemacht und erscheint seither durch die spectralanalytischen Untersuchungen der HHrn. F. Exner und E. Haschek⁶⁾ nahezu sicher gestellt. Dasselbe gilt mit grosser Wahrscheinlichkeit für das nie völlig von Erbium freie Ytterbium.

Wien, Physikal. Institut d. Univ., Januar 1899.

¹⁾ Dass man übrigens aus dem Verhalten dieser Verbindungen auf dasjenige von La und Sc nicht zu schliessen berechtigt ist, habe ich Wied. Ann. 69, 254 ausführlich gezeigt. Noch viel gewagter erscheint daher der Rückschluss der HHrn. du Bois und Liebknecht aus der einzelnen Bestimmung am Lanthansulfat. (L. c. 3348.)

²⁾ Vergl. Wied. Ann. 69, 252.

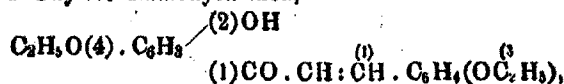
³⁾ L. c. 3316.

⁴⁾ In beiden Fällen, bei mir und den HHrn. du Bois und Liebknecht, sind dies, mit der entsprechenden Potenz von 10 multiplicirt, abgerundet gleichzeitig die absoluten Werthe.

⁵⁾ Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. Wien, 108, IIa, 767.

⁶⁾ ibid. 108, IIa, 1123.

Das 2'-Oxy-3,4'-diäthoxychalkon,

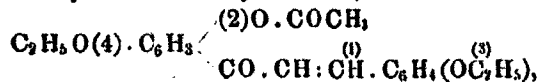


krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen, die bei 85° schmelzen. Es liefert ein in Wasser sehr schwer lösliches, gelbes Natriumsalz, wenn man seine alkoholische Lösung mit Natronlauge versetzt. Von concentrirter Schwefelsäure werden die Krystalle orange gefärbt und ergeben eine intensiv gelb gefärbte Lösung.

$$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4. \text{ Ber. C } 73.06, \text{ H } 6.42.$$

$$\text{Gef. } \gg 73.22, \gg 6.59.$$

2'-Acetoxy-3,4'-diäthoxychalkon,

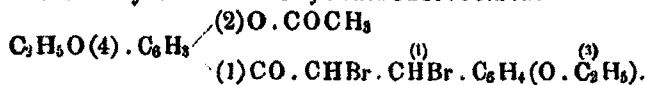


krystallisirt aus Alkohol in schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 68°.

$$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6. \text{ Ber. C } 71.19, \text{ H } 6.21.$$

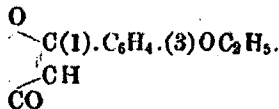
$$\text{Gef. } \gg 71.33, \gg 5.96.$$

2'-Acetoxy-3,4'-diäthoxychalkondibromid.

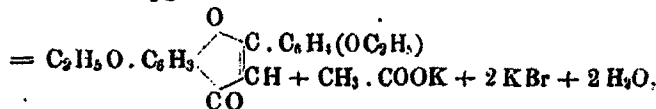
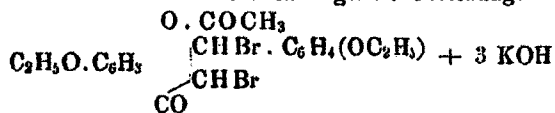


Die Bromirung geschah in Schwefelkohlenstoff-Lösung. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt man die zurückgebliebene Krystallmasse aus Alkohol um. Weisse Nadeln, Schmelzpunkt 105°.

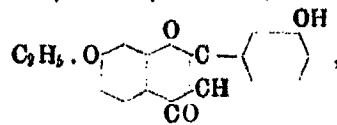
$$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{Br}_2. \text{ Ber. C } 49.07, \text{ H } 4.28, \text{ Br } 31.05.$$

$$\text{Gef. } \gg 49.16, \gg 4.55, \gg 31.32.$$
3,3'-Diäthoxyflavon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3$ 

Versetzt man eine warme alkoholische Lösung des oben beschriebenen Dibromids mit starker Kalilauge, so färbt sich die Lösung röthlich-gelb und es beginnt alsbald die Ausscheidung von gelben Nadelchen. Man setzt nach einigem Stehen Wasser zu, filtrirt den Niederschlag ab und krystallisirt wiederholt aus verdünntem Alkohol und aus Benzol um. Das nach folgender Gleichung:



Das 3-Aethoxy-3'-oxyflavon,



wurde dem Reactionsproducte durch verdünnte Natronlauge entzogen. Es ist sehr schwer löslich auch in heissem Alkohol. Aus Pyridin-Alkohol erhält man weisse Blättchen, die bei 263—264° schmelzen und deren Lösung in concentrirter Schwefelsäure zuerst blau, nach einigem Stehen blaugrün fluorescirt. In kalter Natronlauge ist der Körper schwer löslich, beim Erwärmen geht er mit gelber Farbe in Lösung. Lässt man die alkalische Lösung langsam erkalten, so krystallisirt das Natriumsalz in hellgelben Nadeln aus. Dasselbe wird schon aus der wärmen Lösung auf Zusatz von starker Natronlauge ausgefällt.

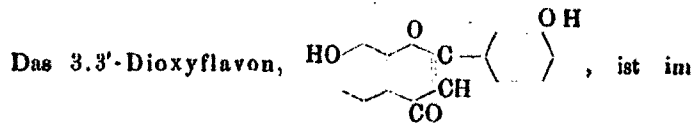
$C_{17}H_{14}O_4$. Ber. C 72.34, H 4.96.

Gef. » 72.36, » 5.00.

3-Aethoxy-3'-acetoxyflavon, $C_{15}H_{10}O_5(O.COCH_3)(OC_2H_5)$, bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, weisse glänzende Nadeln, die beim Trocknen bei 80° matt werden und bei 126—127° schmelzen.

$C_{19}H_{16}O_5$. Ber. C 70.37, H 4.91.

Gef. » 70.52, » 4.91.



Gegensatz zu seinem oben beschriebenen Monoäthyläther in Alkohol leicht löslich. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, weissen, glänzenden Nadeln, die beim Erhitzen auf 100° matt werden, einen Stich in's Gelbliche bekommen und dabei einen Gewichtsverlust erleiden, der dem Gehalt von einem Molekül Krystallwasser entspricht.

$C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$. Ber. H_2O 6.60. Gef. H_2O 6.28.

$C_{15}H_{10}O_4$. Ber. C 70.86, H 3.93.

Gef. » 70.72, » 3.94.

Das 3,3'-Dioxyflavon schmilzt bei 277—278° und löst sich leicht in Natronlauge mit schwach gelber Farbe. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich schwach gelb, die Schwefelsäure-Lösung erscheint farblos und fluorescirt blau.

Das 3,3'-Diacetoxyflavon, $C_{15}H_{10}O_6(O.COCH_3)_2$. Weisse Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 152—153°.

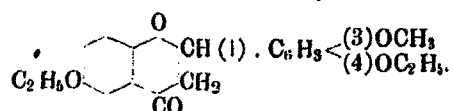
$C_{19}H_{14}O_6$. Ber. C 67.45, H 4.14.

Gef. » 67.58, » 4.25.

Bern. Universitäts-Laboratorium.

Condensation des Aethylvanillins mit Chinacetophenonmonoäthyläther.

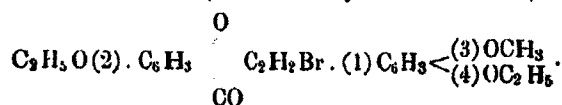
2.4'-Diäthoxy-3'-methoxyflavanon,



Zu einer warmen Lösung von 10 g Chinacetophenonmonoäthyläther und 10 g Aethylvanillin in 80 g Alkohol setzt man 40 g 50-procentiger Natronlauge. Die Flüssigkeit färbt sich augenblicklich roth und erstarrt nach einigem Schütteln zu einer rothgefärbten, halbfesten Masse. Man setzt nun Wasser hinzu, filtrirt den gesammten Niederschlag ab und krystallisirt ihn so lange aus Alkohol um, bis man ein vollständig farbloses Product erhält. Es bildet sich nämlich hier, wie bei der Condensation aller aromatischen Aldehyde mit Chinacetophenonmonoäthyläther, neben dem entsprechenden Flavanonderivat ein rother Körper, der die Krystalle des Flavanons gleichmässig orange anfärbt. Nur durch häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol, unter Zuhilfenahme von Thierkohle, lässt sich dieses Product gänzlich entfernen. In ganz reinem Zustande stellt das 2.4'-Diäthoxy-3'-methoxyflavanon weisse Nadeln dar, die bei 127—128° schmelzen und deren alkoholische Lösung sehr schwach grünlich fluorescirt. Concentrirte Schwefelsäure löst die Krystalle mit rother Farbe, alkoholisches Kali mit orangerother Farbe auf.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Ber. C 70.17, H 6.48.
Gef. » 70.01, » 6.63.

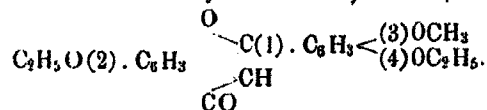
2.4'-Diäthoxy-3'-methoxybromflavanon,



Zu einer Lösung des 2.4'-Diäthoxy-3'-methoxyflavanons in Schwefelkohlenstoff setzt man die äquimolekulare Menge Brom langsam hinzu. Das Brom wird unter Bromwasserstoffentwicklung absorbirt und es hinterbleibt, nach dem Abdampfen des Lösungsmittels, eine tiefgelb gefärbte Krystallmasse, die jedoch beim Erwärmen mit Alkohol farblos wird. Das 2.4'-Diäthoxy-3'-methoxybromflavanon krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 133° unter Gasentwicklung schmelzen.

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{BrO}_5$. Ber. C 75.04, H 4.99, Br 18.96.
Gef. » 56.95, » 5.97, » 18.72.

2.4'-Diäthoxy-3'-methoxyflavon,

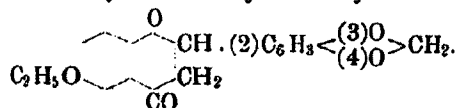


Versetzt man die alkoholische Lösung des 2.4'-Diäthoxy-3'-methoxybromflavanons mit starker Kalilauge, so färbt sich die Lösung gelblichroth und es beginnt alsbald die Ausscheidung gelber Nadeln, die aus Alkohol und dann aus Benzol, das sich als sehr gutes Reinigungsmittel für diese Verbindung erwies, umkrystallisirt werden. Das reine 2.4'-Diäthoxy-3'-methoxyflavon krystallisirt aus Alkohol in blendend weissen, voluminösen Nadeln vom Schmp. 168°. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle gelb und geben eine schwach gelb gefärbte Lösung.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_5$. Ber. C 70.58, H 5.88.
Gef. » 70.42, » 6.32.

Condensation des Piperonals mit Chinacetophenonmonoäthyläther.

2-Aethoxy-3'.4'-methylendioxyflavanon,

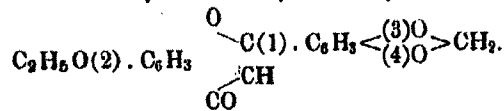


Eine alkoholische Lösung von 5.5 g Chinacetophenonmonoäthyläther und 4.5 g Piperonal in 40 g Alkohol färbt sich auf Zusatz von 10 g 50-procentiger Natronlauge intensiv roth und nach einigem Schütteln erstarrt das Ganze zu einer rothen, halbfesten Masse. Nach dem Ausfällen mit Wasser erhält man einen tief orange gefärbten Niederschlag, der behufs Reinigung mehrere Male in Alkohol gelöst und durch verdünnte Natronlauge ausgefällt wird. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man weisse Nadeln, die bei 144° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe, in alkoholischem Kali mit rother Farbe lösen.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5$. Ber. C 69.23, H 5.12.
Gef. » 69.11, 69.06, » 5.34, 5.57.

Brom wirkt auf eine Lösung des 2-Aethoxy-3'.4'-methylendioxyflavanons unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure ein. Es resultirt hierbei zweifellos das entsprechende Bromflavanon, das aber schon beim Kochen mit Alkohol Bromwasserstoffsäure abspaltet. Wir haben deshalb die alkoholische Lösung des rohen Bromproductes mit starker Kalilauge versetzt, um es vollständig in das 2-Aethoxy-3'.4'-methylendioxyflavon überzuführen.

2-Aethoxy-3',4'-methylenedioxyflavon,



Die Reinigung dieser Verbindung geschah in analoger Weise wie diejenige des 2,4'-Diäthoxy-3'-methoxyflavons. Aus Alkohol, in welchem der Körper schwer löslich ist, erhält man weisse Nadeln, welche bei 205° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen. Die alkoholische Lösung besitzt eine schöne blaue Fluorescenz.

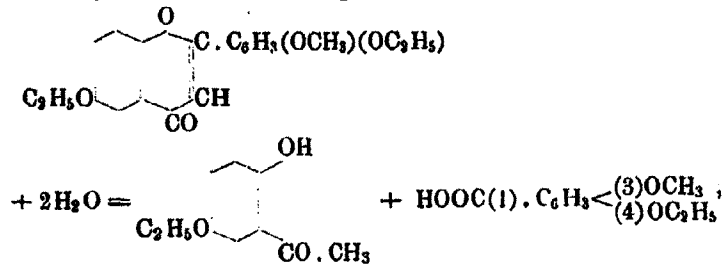
$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 69.68, H 4.51.
Gef. » 69.85, 69.70, » 4.55, 4.55.

Spaltung des 2,4'-Diäthoxy-3'-methoxyflavons durch Natriumalkoholat.

1 1/2 g 2,4'-Diäthoxy-3'-methoxyflavon wurden mit einer alkoholischen Lösung von 3 g metallischem Natrium einige Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Der Alkohol wurde alsdann durch Einleiten von Wasserdampf vertrieben, die Flüssigkeit angesäuert und wiederum Wasserdampf eingeleitet.

Es ging hierbei Chinacetophenonmonoäthyläther über. Die zurückgebliebene Flüssigkeit enthielt im Wesentlichen Aethylvanillinsäure, neben Spuren von Gentisinsäure (Hydrochinoncarbonsäure), welche Letztere wir nur durch die charakteristische blaue Färbung mit Eisenchlorid nachgewiesen haben.

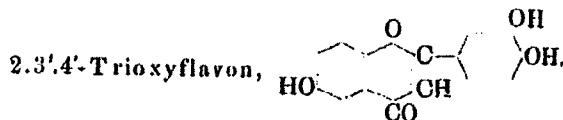
Das 2,4'-Diäthoxy-3'-methoxyflavon hat somit beim Kochen mit Natriumalkoholat eine Spaltung in Chinacetophenonmonoäthyläther und Aethylvanillinsäure nach folgender Gleichung erlitten:



lieferte also diejenigen Producte, welche bei einer Säurespaltung des 2,4'-Diäthoxy-3'-methoxyflavons zu erwarten waren¹⁾.

¹⁾ Vgl. Emiliewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 696; Feuerstein und Kostanecki, diese Berichte 31, 1762; Kostanecki und Ludwig, diese Berichte 31, 2950; Kostanecki und Osius, diese Berichte 32, 321; Kostanecki, Levi und Tambor, l. c.; Kostanecki und Salis, diese Berichte 32, 1030; Kostanecki und Oderfeld, diese Berichte 32, 1927.

Die Anwesenheit von Spuren Hydrochinoncarbonsäure erklärt sich dadurch, dass ein geringer Theil des in Rede stehenden Flavonderivats neben der Säurespaltung die Ketonspaltung¹⁾ erfahren hat.



Das freie 2.3'.4'-Trioxyflavon haben wir sowohl aus dem 2.4'-Diäthoxy-3'-methoxyflavon, als auch aus dem 2-Aethoxy-3'.4'-methylen-dioxyflavon durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure erhalten. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schwach gelblichen Krystallkrusten, die bei 328° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{15}H_{10}O_5$. Ber. C 66.66, H 3.70.
Gef. » 66.31, » 3.71.

Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle gelb, die Schwefelsäurelösung erscheint schwach gelb gefärbt. In verdünnter Natronlauge löst sich das 2.3'.4'-Trioxyflavon sehr leicht mit orange Farbe auf. Es zieht auf gebeizte Stoffe; auf Thonerdebeize werden rein gelbe Färbungen erzielt.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat resultirt eine Acetylverbindung, welche in Alkohol ziemlich schwer löslich ist und in kleinen, weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 208—209° krystallisirt.

Bern, Universitätslaboratorium.

42. St. v. Kostanecki und J. Tambor:

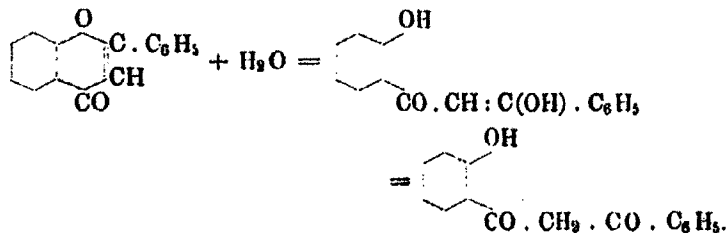
Ueber den Aufbau der Flavons aus seinen Spaltungsproducten.
[Eingeg. am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Tauber.]

Nach der Erklärung, die der Eine von uns vor 6 Jahren für die Alkalispaltungen von Flavonderivaten gegeben hat²⁾, verlaufen dieselben in der Weise, dass zunächst der γ -Pyronring unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser an derjenigen Stelle, an der das ätherartig ge-

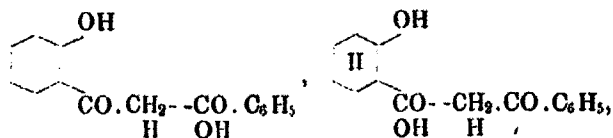
¹⁾ Kostanecki, diese Berichte 26, 2901; Emilowicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 705; Feuerstein und Kostanecki, diese Berichte 31, 710.

²⁾ Diese Berichte 26, 2901.

bundene Sauerstoffatom steht, gesprengt wird. Beim Flavon selbst ist hiernach die Entstehung des *o*-Oxybenzoylacetophenons anzunehmen:

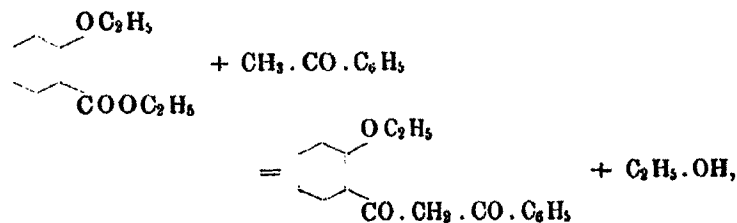


Der Benzoylessigsäurerest kann alsdann, wie Feuerstein und Kostanecki¹⁾ gezeigt haben, sowohl die Säurespaltung (I) als auch die Ketonspaltung (II) erleiden:

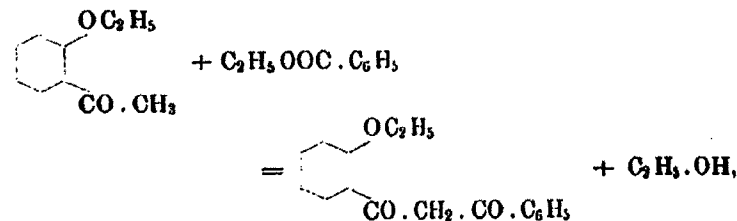


und bei der Ersteren *o*-Oxyacetophenon neben Benzoesäure, bei der Letzteren Salicylsäure neben Acetophenon liefern.

Es ist uns in weiterer Verfolgung der gelegentlich der Synthese des Chrysin gefundenen Reactionen gelungen, das Flavon sowohl aus den Producten der Säurespaltung als auch aus denjenigen der Ketonspaltung aufzubauen. Wir haben nämlich das *o*-Aethoxybenzoylacetophenon sowohl aus Aethylsalicylsäureäthylester und Acetophenon:

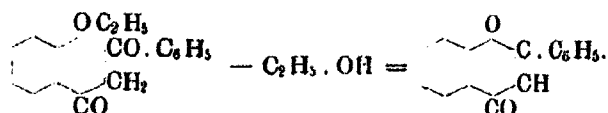


als auch aus 2-Aethoxyacetophenon und Benzoesäureäthylester:



¹⁾ Diese Berichte 31, 1760.

dargestellt. Das 2-Aethoxybenzoylacetophenon ging alsdann nach der bei der Synthese des Chrysin von Emilewicz, Kostanecki und Tambor ¹⁾ gefundenen Methode in Flavon über:

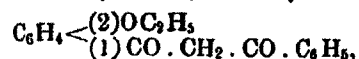


Einwirkung des Aethylsalicylsäureäthylesters auf Acetophenon.

In ein Gemisch von 21 g Aethylsalicylsäureäthylester und 13 g Acetophenon werden 2.5 g granulirtes metallisches Natrium eingetragen. Es tritt sehr bald eine Erwärmung ein, die sich zu einer stürmischen Reaction steigert, sodass es zweckmässig ist, den Kolben durch Einstellen in kaltes Wasser zu kühlen.

Nach einiger Zeit ist der grösste Theil des Natriums verschwunden und man erhält nach dem Erkalten des Kolbens eine homogene, gelatinöse, bräunlich roth gefärbte Masse. Man lässt nun dieselbe im gut verschlossenem Kolben 24 Stunden stehen, übergiesst sie alsdann vorsichtig mit kaltem Wasser, säuert mit Essigsäure schwach an und schüttelt das Ganze mit Aether aus. Das in die ätherische Schicht übergegangene β -Diketon entzieht man derselben durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge. Beim Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung scheidet sich das

o-Aethoxybenzoylacetophenon,



in kleinen Kryställchen aus, die auf einem Filter gesammelt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden.

Man erhält so kurze Prismen, die bei 86° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 76.11, H 5.97.
Gef. » 75.80, » 5.94.

Einwirkung von Benzoesäureäthylester auf *o*-Aethoxyacetophenon.

(Bearbeitet zusammen mit Hrn. J. Bongartz.)

Das *o*-Aethoxyacetophenon wurde durch Aethylirung des *o*-Oxyacetophenons mit Aethyljodid und Kalihydrat erhalten, welches Letzteres

¹⁾ Diese Berichte 32, 2448.

wir aus dem Phenacylidflavon¹⁾ dargestellt haben. Zur Reinigung wurde das gebildete *o*-Aethoxyacetophenon mit Wasserdampf übergetrieben. Die Condensation dieser Verbindung mit Benzoesäureäthylester wurde genau unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie sie Emilewicz, Kostanecki und Tambor bei der Darstellung des 2.4.6-Trimethoxy-benzoylacetophenons²⁾ (aus Phloracetophenon-trimethyläther und Benzoesäureäthylester) gewählt hatten.

In 20.7 g Benzoesäureäthylester trägt man 1.05 g granulirtes metallisches Natrium ein und setzt 7.5 g *o*-Aethoxyacetophenon hinzu. Es tritt nach einigem Schütteln eine schwache Erwärmung ein, indem das Gemisch dickflüssig wird und bräunlich rothe Farbe annimmt.

Man überlässt nun das Reaktionsgemisch in gut verschlossenem Kolben 24 Stunden sich selbst, übergießt alsdann die gelatinöse, halbfeste Masse vorsichtig mit kaltem Wasser, säuert mit Essigsäure schwach an und schüttelt das Ganze mit Aether aus. Die ätherische Schicht wurde alsdann mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und in die alkalische Lösung Kohlensäure eingeleitet. Das *o*-Aethoxybenzoylacetophenon fiel hierbei ganz ebenso wie bei der ersteren Darstellungsweise in kleinen Kryställchen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den richtigen Schmp. (86°) besaßen und in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen *o*-Aethoxybenzoylacetophenon übereinstimmten.

Das *o*-Aethoxybenzoylacetophenon soll nun im Hinblick auf eine mögliche Synthese des Flavonols eingehend untersucht werden.

Flavon, C₁₅H₁₀O₂.

Beide Präparate des *o*-Aethoxybenzoylacetophenons ergaben beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure dasselbe Product, nämlich Flavon. Die Identität haben wir durch directen Vergleich mit dem nach der Methode von Feuerstein und Kostanecki dargestellten Flavon festgestellt.

Wir erhielten auch in diesen beiden Fällen das Flavon beim Umkrystallisiren aus Ligroin in den charakteristischen, federbuschartig gruppirten Nadeln vom Schmp. 97°, die, in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, eine farblose, schön violet-blau fluorescirende Lösung³⁾ lieferten.

¹⁾ Feuerstein und Kostanecki, diese Berichte 31, 715.

²⁾ Bei der Beschreibung dieser Verbindung (diese Berichte 32, 2448) sind aus Versehen die folgenden, bei der Analyse erhaltenen Zahlen nicht angeführt worden.

C₁₈H₁₄O₅. Ber. C 68.79, H 5.73.

Gef. » 68.99, » 6.17.

³⁾ Feuerstein und Kostanecki, diese Berichte 31, 2953.

Mit Versuchen zur Synthese anderer *o*-Aethoxybenzoylaceto-phenone (namentlich solcher, die einen Resorcin- oder Phloroglucin-Kern enthalten) sowohl aus den Producten der Säurespaltung, als auch aus denjenigen der Ketonspaltung sind mehrere Herren in unserem Laboratorium beschäftigt¹⁾.

Bern, Universitätslaboratorium.

49. M. Weiler: Zur Aufklärung der Wurtz-Fittig'schen Synthese. 4. Mittheilung. Brommesitylen und Natrium; Mesitylbromid und Natrium.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Kürzlich²⁾ zeigte ich, dass aus *p*-Bromtoluol und Natrium, abgesehen von Toluol und höheren Kohlenwasserstoffen mit mehr als zwei Benzolkernen, nicht nur das nach den alten Anschauungen über die Fittig'sche Synthese allein zu erwartende *p-p*-Ditolyl, sondern auch grössere Mengen seiner Isomeren *m-p*-Ditolyl, *p*-Tolylphenylmethan und Dibenzyl entstehen. Diese anscheinend abnorme Reaction tritt nun auch bei anderen Halogeniden ein, z. B. bei dem wegen seiner Symmetrie und der hierdurch bedingten Beschränkung der Isomeren besonders zur Untersuchung einladenden Brommesitylen. Schon früher hatten Jannasch und Weiler³⁾ gefunden, dass dasselbe mit Natrium, ausser Mesitylen und höheren Kohlenwasserstoffen, bei 78–79° schmelzende Blätter, provisorisch als »Dimesityl« bezeichnet, und ein Oel von demselben Molekulargewicht liefert, deren Constitution jedoch damals nicht ermittelt werden konnte.

Als Verdünnungsmittel bei der Synthese wurde jetzt, um bei einer aus verschiedenen Gründen möglichen Theilnahme desselben an der Reaction fremde Producte auszuschliessen, an Stelle des früher angewandten Aethers und Benzols Mesitylen benutzt, welches ausser-

¹⁾ Wir sehen uns veranlasst dies zu erwähnen, da trotz unserer Ankündigung (diese Berichte 32, 2448), dass die bei der Synthese des Chrysin beschriebenen Reactionen von uns »weiter ausgearbeitet und verallgemeinert werden, Hr. Herzig, wie wir aus dem uns oben zugegangenen Hefte der Berichte ersahen, Versuche zur Synthese von Alkylderivaten des Phloroglucincarbonsäureesters ankündigt, um aus ihnen »interessante« Condensationsproducte mit Acetophenonderivaten zu erhalten. Dass das Interesse der *o*-Oxybenzoylaceto-phenonderivate in unseren Arbeiten begründet ist, ist in seiner Abhandlung nicht erwähnt. Uebrigens werden wir die Resultate der in unserem Laboratorium im Gang befindlichen Versuche zur Darstellung der Trimethylphloroglucincarbonsäure seinerzeit mittheilen.

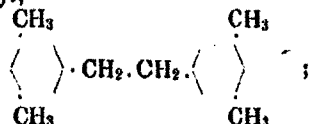
²⁾ Diese Berichte 32, 1056.

³⁾ Diese Berichte 27, 2523.

dem auch, vielleicht in Folge der Möglichkeit, höhere Temperatur anzuwenden, viel bessere Ausbeuten lieferte. Statt der früher erhaltenen 8.9 pCt. Kohlenwasserstoffe mit zwei Mesitylresten wurden jetzt 14.2 pCt. derselben gewonnen¹⁾, die unter diesen Bedingungen grösstentheils erstarrten und zerlegt wurden in:

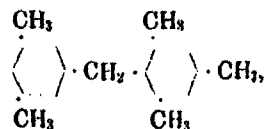
- 40.8 pCt. des Kohlenwasserstoffs vom Schmelzpunkt 78° (Blätter),
 9.7 » eines Isomeren » » 68° (flache Nadeln),
 12.6 » eines krystallisirten Gemisches, welches offenbar nur diese beiden Körper, vorzugsweise den Letzteren, enthielt,
 29.4 » eines gelben, violet fluorescirenden, nicht erstarrenden Oels.

Das Hauptreactionsproduct (vom Schmp. 78°) erwies sich nun nicht als das erwartete Hexamethyldiphenyl, sondern als das isomere *s*-Tetramethyldibenzyl,



denn die allerdings nur schwierig verlaufende Oxydation mit Permanganat lieferte nur Trimesinsäure. Ferner giebt das aus *s*-Dimethylbenzaldehyd (aus Mesitylen) erhaltene *s*-Tetramethylbenzoin mit Jodwasserstoff und Phosphor einen mit dem obigen identischen Kohlenwasserstoff, wodurch seine Constitution bewiesen ist. Diese Auffassung wird noch durch die früher gefundene, damals unerklärliche Thatsache erhärtet, dass dieser Körper ein Kern-Hexabromid und zwei isomere Tetranitroderivate liefert. Mit der Auffassung als Hexamethyldiphenyl sind beide Thatsachen unvereinbar; ein Pentamethyldiphenylmethan würde die erstere nicht erklärt haben.

Das Isomere vom Schmp. 68°, bei den früheren Synthesen wohl in dem damals beträchtlicheren Oel vorhanden, wurde als Pentamethyldiphenylmethan,



erkannt. Bei der auch hier schwierig verlaufenden Oxydation mit alkalischem Permanganat entsteht ausschliesslich die noch unbekanntere Benzophenonpentacarbonsäure. Ueberzeugender ist auch hier der synthetische Beweis: durch Condensation von Mesitylchlorid und Mesitylen mittels Aluminiumchlorid entsteht Mesitylmesitylen, welches indessen durch Jodwasserstoff und Phosphor nur zum kleinen Theil reducirt, zum grösseren, entsprechend einer allgemein gültigen Ge-

¹⁾ Ausserdem 47 pCt. der Theorie regenerirtes Mesitylen und viel höhere Kohlenwasserstoffe.

setzmässigkeit¹⁾, in Mesitylensäure und Mesitylen gespalten wird. Zinkstaub und wässrig-alkoholisches Kali reduciren dagegen quantitativ zum Pentamethylbenzhydrol, welches nun mit Jodwasserstoff und Phosphor in guter Ausbeute einen mit dem obigen identischen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 68° liefert. Ein weiterer Constitutionsbeweis liegt darin, dass derselbe mit Chromylchlorid — genau entsprechend dem Diphenylmethan und dem *p*-Tolylphenylmethan²⁾ — in befriedigender Ausbeute das Mesitoylmesitylen, identisch mit dem obigen, nach Friedel-Crafts dargestellten Keton giebt.

Das ölige Kohlenwasserstoffgemisch lieferte mit alkalischem Permanganat ausser anderen, nicht definirbaren, geringen Säuremengen wenig der obigen Benzophenonpentacarbonsäure und einer unerschmelzbaren, durch ihr schwerlösliches Baryumsalz getrennten, erst über 350° sich verflüchtigenden Säure, deren Methylester zackige, bei 202–204° schmelzende Blättchen bildet. Ob diese Säure die aus dem vermutheten Hexamethyldiphenyl wohl entstehende Diphenylhexacarbonsäure ist, konnte mit der geringen Substanzmenge nicht entschieden werden. Dass indessen noch ein dritter Kohlenwasserstoff im Oel vorhanden ist, wird dadurch fast sicher, dass alle Gemische der beiden isolirten Isomeren bei gewöhnlicher Temperatur fest sind.

Die mit dem Brommesitylen erhaltenen überraschenden Ergebnisse legten den Gedanken nahe, auch das isomere, leicht absolut rein zu erhaltende, krystallisirte Mesitylbromid der Wurtz-Fittig'schen Synthese zu unterwerfen. Die wieder in Mesitylenlösung vorgenommene Umsetzung, welche wohl in Folge der besseren Beweglichkeit des aliphatischen Broms etwas leichter eintrat und viel bessere Ausbeuten lieferte, ergab, ausser regenerirtem Mesitylen und höheren Kohlenwasserstoffen, 56.7 pCt. der Theorie an Kohlenwasserstoffen mit zwei Mesitylresten, welche zerlegt wurden in:

- | | | |
|-----------|---|--|
| 48.9 pCt. | <i>s</i> -Tetramethyldibenzyl, | } identisch mit dem aus
Brommesitylen erhaltenen, |
| 31.1 | > Pentamethyldiphenylmethan, | |
| 14.3 | > eines krystallisirten Gemisches, welches offenbar nur diese beiden, hauptsächlich den letzteren Kohlenwasserstoff enthielt, | |
| 4.8 | > eines nicht erstarrenden Oeles. | |

Dass auch hier die Entstehung des Pentamethyldiphenylmethans nicht etwa durch die ziemlich hohe Reactionstemperatur bedingt ist, geht daraus hervor, dass es auch in Benzollösung gebildet wird.

Es haben also, wenn man die alte Auffassung dieser Synthese zu Grunde legt, das Brommesitylen wie auch das Mesitylbromid zum grössten Theil, schätzungsweise zu zwei Drittel bzw. drei Viertel, als Mesitylbromid reagirt, zum kleineren Theil in beiden Fällen als

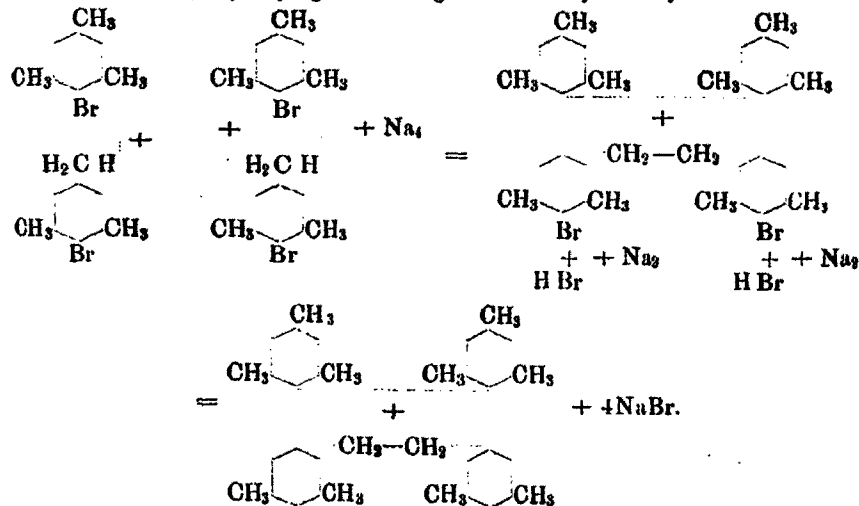
¹⁾ Klages, diese Berichte 32, 1549; Weiler, diese Berichte 32, 1908.

²⁾ Weiler, diese Berichte 32, 1051.

Brommesitylen; also beide im Wesentlichen in derselben Weise. Diese Thatsachen werden sowohl durch die schon früher von mir vorgeschlagene Interpretation ¹⁾ erklärt, wie auch durch die später von Nef ²⁾ gegebene, sofern man dieselben etwas erweitert. Beide Hypothesen entsprechen übrigens den von Hell ³⁾ schon früher bei den Halogenfettsäuren aufgestellten. Nach meiner Auffassung würden aus zwei Molekülen Bromid ein Molekül Bromwasserstoff (bezw. aus vier Molekülen Bromid zwei Moleküle Bromwasserstoff) austreten, indem aus dem einen Molekül das Bromatom, aus dem anderen ein Wasserstoffatom entfernt wird, welches zu dessen Bromatom in *o*- oder *p*-Stellung — im Kern oder in der Seitenkette — oder mit ihm in derselben Methylgruppe steht. Das durch Vereinigung der freien Valenzen gebildete Bromid würde durch $\text{Na}_2 + \text{HBr}$ zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoff reducirt werden.

Nach Nef's Anschauung würde aus je einem Molekül Bromid das Bromatom mit einem Wasserstoffatom in derselben Methylgruppe oder in *o*- oder *p*-Stellung — im Kern oder in der Seitenkette — austreten. Darauf würden je zwei Reste sich mit je einer Valenz vereinigen und die beiden anderen freien Valenzen durch den aus $2 \text{HBr} + 2 \text{Na}$ entstehenden Wasserstoff abgesättigt werden.

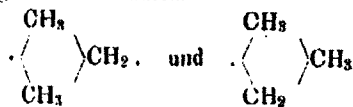
Der letzteren Hypothese möchte ich jetzt indessen nicht nur ihrer grösseren Einfachheit halber, sondern auch aus folgendem Grunde den Vorzug geben. Nach meiner Auffassung sollte entsprechend folgendem Schema aus Brommesitylen eine dem vorläufig noch nicht isolirten *s*-Hexamethyldiphenyl gleiche Menge *s*-Tetramethyldibenzyl entstehen:



¹⁾ Diese Berichte 20, 112; 32, 1058.

²⁾ Ann. d. Chem. 298, 272; 309, 167. ³⁾ Diese Berichte 28, 2442, 2440.

Thatsächlich bildet sich aber bedeutend mehr des Letzteren. Nach Nef's Auffassung, der die Radicale



zu Grunde liegen¹⁾, sind dagegen die Mengenverhältnisse beider Isomeren unabhängig, und es wird sich dasjenige in grösserer Menge bilden, dessen Entstehung die geringsten Hindernisse im Wege stehen. Hierbei ist nun bemerkenswerth, dass das *p*-Bromtoluol zum weitaus grössten Theil als solches reagirt (im Sinne der alten Auffassung), das Brommesitylen dagegen zu etwa $\frac{2}{3}$ als Mesitylbromid. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens ist vielleicht in sterischen Gründen zu suchen. Die Entstehung des Pentamethyldiphenylmethans könnte vielleicht durch die Bildung dreier vicinaler Substituenten, die des Hexamethyldiphenyls durch die zweimalige Bildung dieser Configuration an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen ganz besonders erschwert sein²⁾.

Dass übrigens die Wurtz-Fittig'sche Synthese in Wirklichkeit einen weit complicirteren Verlauf nimmt, machen die regelmässig auftretenden, noch völlig unaufgelärten, gefärbten, metallorganischen Zwischenproducte zweifellos. Indessen sind die obigen Anschauungen trotzdem nützlich, weil sie einen bis jetzt vollkommen zuverlässigen Wegweiser für die zum Theil recht complicirte Erforschung der mannigfaltigen Endproducte dieser Synthese abgaben.

Experimentelles.

I. Brommesitylen und Natrium.

Zu einer Mischung von 25 g drahtförmigem Natrium und 116 g reinem Mesitylen wurden portionenweise 129 g reines Brommesitylen³⁾

¹⁾ Die von Nef (Ann. d. Chem. 309, 167) beim Brommesitylen allein angenommene Orthoabsplattung muss nach den beim *p*-Bromtoluol erhaltenen Ergebnissen auch auf die *p*-Stellung ausgedehnt werden. Da sich ferner Brommesitylen und Mesitylbromid quantitativ etwas verschieden verhalten, was bei dieser Erweiterung allein unerklärlich wäre, weil beiderseits die selben Radicale vorhanden sein würden, ist die Hypothese noch dahin auszudehnen, dass auch ein Wasserstoffatom der das Brom enthaltenden Methylgruppe austreten kann. Dies ist nur beim Mesitylbromid möglich und erklärt, weshalb dieses in ausgedehnterem Maasse als solches (nach der alten Auffassung) reagirt.

²⁾ Vgl. V. Meyer und Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie 2, 404.

³⁾ Das aus reinem Acetonmesitylen durch Bromiren in der Kälte unter Jodzusatze hergestellte und sorgfältig gereinigte Brommesitylen war gegen kochendes alkoholisches Silbernitrat durchaus indifferent, während nach Zusatz von $\frac{1}{4}$ pCt. Mesitylbromid schon in der Kälte eine beträchtliche Menge Bromsilber ausfiel.

gegeben. Das Natrium bedeckte sich bald ohne äussere Wärmezufuhr mit schwarzen Flecken und später mit blauen Krusten. Durch abwechselndes Eintauchen in ein kaltes und heisses Oelbad blieb die innere Temperatur bei etwa 150°. Nach Beendigung der Umsetzung wurde zur Zerlegung der prächtig blauen, hier anscheinend besonders beständigen Zwischenproducte noch 1½ Stunden zum Sieden erhitzt. Die mit absolutem Aether extrahirten Reactionproducte lieferten nach mehrmaligem Fractioniren (die Siedepunkte dieser Mittheilung sind corrigirt, die Schmelzpunkte nicht corrigirt):

1. Regenerirtes Mesitylen 80 g (abzüglich der eingeführten Menge).
2. 180—315° 1 g gelbliches Oel.
3. 315—345° 28.5 g grösstentheils zu farblosen Krystallen erstarrend.
4. 215—275° bei 17 mm 5 g braunes Oel.
5. 275—320° » » » 10 g braunes Oel, welches wenig weisse Kryställchen ausschied.
6. 320—360° » » » 3 g braunes Oel.
7. Rückstand 2 g.

Die dritte Fraction konnte nur durch mühsames, mehrwöchentliches Krystallisiren aus Alkohol ziemlich vollständig zerlegt werden. Die meistens mit beiden krystallisirten Kohlenwasserstoffen übersättigten Lösungen wurden mit dem einen geimpft, und aus der abgossenen, mit dem anderen übersättigten Mutterlange wurde dieser ebenfalls durch Impfen erhalten.

Es resultirten: 9.7 g reines *s*-Tetramethyldibenzyl; 2.3 g reines Pentamethyldiphenylmethan; 3 g eines krystallisirten Gemisches beider; 11.8 g braunes Oel, welches nach zweimaliger Destillation (zuerst über Natrium zur Zersetzung von wenig Bromid) ergab: bis 315° 1 g; 315—352° 7 g nicht erstarrendes, violet fluorescirendes Oel; Rückstand 3.3 g.

II. Mesitylbromid und Natrium.

Eine Mischung von 84 g reinem Mesitylbromid¹⁾, 104 g Mesitylen und 15 g drahtförmigem Natrium wurde 2 Stunden lang auf etwa 70—80° gehalten, wodurch das Metall in eine schön himmelblaue Masse verwandelt wurde. Nach weiterem mehrstündigem Sieden

¹⁾ Dasselbe wurde nach der Methode von Wispek (diese Berichte 10, 1577) durch Bromiren des Mesitylens in der Hitze dargestellt. Statt der angegebenen, fast theoretischen Ausbeute konnten indes trotz vielfacher Modification der von Kleinigkeiten sehr abhängigen Methode abzüglich des regenerirten Mesitylens höchstens 65 pCt. der Theorie erhalten werden. Der Rest besteht aus Brommesitylen und höher bromirten Producten.

wurden durch mehrmaliges Fractioniren der Reactionsproducte aus 184 g Bromid gewonnen:

1. etwas regenerirtes Mesitylen.
2. 167—187° bei 8 mm 65 g weisse, völlig erstarrende Krystallmasse.
3. 187—222° » » » 2 g » » » » »
4. 222—260° » » » 2 g fluorescirendes braunes Oel.
5. 260—327° » » » 8 g dickes braunes Oel, welches wenig Krystalle abschied.
6. Rückstand 3 g dunkelbraunes Harz.

Die wie beim Brommesitylen verarbeitete zweite Fraction lieferte: 30.8 g reines Tetramethyldibenzyl, 19.6 g reines Pentamethyldiphenylmethan, 8.5 g eines Krystallgemisches beider, 5.5 g gelbes, nicht erstarrendes Oel.

Das das Krystallgemisch ausser den beiden isolirten Kohlenwasserstoffen kein anderes Product enthielt, ging daraus hervor, dass auch die letzten, vor dem Oel sich ausscheidenden Gemische immer wieder in die charakteristischen Blätter und Nadeln von den richtigen Schmelzpunkten zerlegbar waren. Das Oel lieferte nach zweimaliger Destillation (zuletzt zur Zersetzung geringer Mengen von Bromid über Natrium): 0.5 g Mesitylen, 3.5 g schwach braunes Oel vom Sdp. 310—345°, welches noch 0.5 g einer Mischung der obigen Blätter und Nadeln ausschied; 1 g Rückstand.

Das *s*-Tetramethyldibenzyl, identisch mit dem früher erhaltenen sog. »Dimesityl«, wurde in der Zwischenzeit auch von Moritz und Wolfenstein¹⁾ durch Oxydation des Mesitylens mit Persulfat dargestellt. Es schmilzt bei 77—78° und siedet unzersetzt von 332—332.5° bei 763 mm.

$C_{18}H_{22}$. Ber. C 90.76, H 9.24.

Gef. » 90.79, » 9.84.

Das Pentamethyldiphenylmethan schmilzt bei 67—68° und siedet unzersetzt von 328.5—329° bei 763 mm. Dieser Siedepunktsdifferenz der beiden Isomeren entspricht auch genau die zwischen Dibenzyl und *p*-Benzyltoluol. In beiden Fällen siedet das Dibenzylderivat um 4° höher.

$C_{19}H_{22}$. Ber. C 90.76, H 9.24.

Gef. » 90.67, » 9.29.

In Alkohol oder Eisessig ist dieser Kohlenwasserstoff etwas leichter löslich als das Isomere. Die übrigen organischen Lösungsmittel nehmen beide leicht oder spielend auf. Aus Alkohol scheidet sich das Tetramethyldibenzyl immer in Blättern, das Isomere in grossen Prismen oder flachen Nadeln aus. Die aus Eisessig erhaltenen

¹⁾ Diese Berichte 32, 2532.

schmalen Blätter beider sind so ähnlich, dass dieses Mittel deshalb zur Trennung nicht geeignet ist.

Oxydation des *s*-Tetramethyldibenzyls.

a) Chromsäure in Eisessig oxydirt leicht bei mässiger Wärme, bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure schon lebhaft bei 0°. Ausser zurückgewonnenem Kohlenwasserstoff und wenig neutralem und saurem Oel war nichts isolirbar.

b) Durch längeres Kochen von 2 g Kohlenwasserstoff mit 50 ccm Salpetersäure und 100 ccm Wasser wurden 0.12 g Mesitylensäure, neben mit Dampf nicht flüchtigen Säuren, erhalten, welche, nach der Oxydation mit Permanganat und Entfernung der Nitrosäuren, erhebliche Mengen Trimesinsäure lieferten.

c) Durch 34-stündiges Erwärmen von 1.35 g Kohlenwasserstoff mit 14 g Permanganat in 400 ccm Wasser auf dem Dampfbad unter häufiger Benutzung eines Rührers resultirten, ausser bedeutenden Mengen unveränderten Kohlenwasserstoffs, nur 0.23 g Trimesinsäure, charakterisirt durch ihr Baryumsalz und ihren Ester.

Synthese des *s*-Tetramethyldibenzyls.

Der hierzu verwandte *s*-Dimethylbenzaldehyd wird in besserer Ausbeute als nach der Etard'schen Methode aus Mesitylbromid durch Bleinitrat und nachfolgende Oxydation der nicht aldehydischen neutralen Antheile mit Chromsäure erhalten. Am bequemsten ist aber ein demnächst mitzutheilendes anderes Verfahren.

a) *s*-Tetramethylbenzoin.

11.5 g *s*-Dimethylbenzaldehyd in 25 ccm Alkohol wurden mit 2 g Cyankalium (99 proc.) in 7 ccm Wasser 6 Stdn. gskocht. Nach Entfernung des unveränderten Aldehyds mit Dampf und noch einmaliger entsprechender Behandlung resultirten 1 g unveränderter Aldehyd und ein hellbraunes Harz, welches durch Soda in 1.3 g reine Mesitylensäure und 8.85 g nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol reines *s*-Tetramethylbenzoin vom Schmp. 93–94° zerlegt wurde.

$C_{18}H_{20}O_2$. Ber. C 80.60, H 7.46.

Gef. » 80.76, » 7.77.

Der Körper löst sich nicht in Wasser, leicht in Ligroin und in Alkohol, aus dem sechseckige, lang gestreckte, schwach gelbe Tafeln ausfallen, deren Farbe auch durch Thierkohle nicht verschwindet. Die übrigen Mittel lösen spielend. Fehling'sche Lösung wird schon bei Zimmertemperatur reducirt. Die heisse alkoholische Lösung giebt, entsprechend dem Benzoin und Cuminoin, mit concentrirter Kallauge — am besten anscheinend bei Luftzutritt — eine schmutzig-rothe Färbung, die nach kurzem Kochen verschwindet. Beim Erkalten

fallen schwach gelbliche, in verdünnter Lauge unlösliche, bei 138° schmelzende Nadeln aus (nicht zur Constanz gebracht). Die alkalische Lösung giebt beim Ansäuern wenig farblose Nadeln. Concentrirte Schwefelsäure löst das Tetramethylbenzoin mit gelber Farbe, die bald unter Abscheidung kohligter Producte in Braun umschlägt. Rauchende Schwefelsäure löst unter gleichzeitiger Schwärzung mit schmutzig-rother Farbe. Aehnlich verhalten sich Anisoin und *p*-Toluoin.

b) *s*-Tetramethylbenzoin, Jodwasserstoff und Phosphor.

0.9 g *s*-Tetramethylbenzoin, 3.4 ccm rauchende Jodwasserstoffsäure und 0.3 g rother Phosphor 7 Stunden auf 180° erhitzt, lieferten 0.6 g Harz, dem durch Dampf 0.3 g *s*-Tetramethyldibenzyl, identisch mit dem aus den Fittig'schen Synthesen erhaltenen, entzogen wurden. Im Dampfrückstand befanden sich 0.3 g fettglänzende, spröde Kügelchen, die aus Alkohol ein bei 72—75° schmelzendes, phosphorfrees, krystallinisches Pulver gaben.

Bromirung des Pentamethyldiphenylmethans.

Zu 0.8 g fein gepulvertem, mit Wasser überschichtetem Kohlenwasserstoff wurden allmählich unter Kühlung 3.7 g mit etwas Jod versetztes Brom gegeben, die anfangs verflüssigte, dann klumpig gewordene Masse verrieben und nochmals mit 4 g Brom versetzt. Nach eintägigem Stehen mit Natronlauge, Wasser, Alkohol und Aether behandelt und aus Benzol krystallisirt, verblieben 0.9 g farblose, von Rhomben begrenzte Tafeln oder auch dicke Nadeln vom Schmp. 230—232°.

$C_{18}H_{18}Br_4$. Ber. Br 57.78, C 38.99, H 3.28.

Gef. » 57.46, » 38.96, » 3.62.

Das Bromid ist in heissem Benzol leicht, in kaltem mässig löslich; Amylalkohol löst etwas schwerer; Aethylalkohol oder Aether fast garnicht. Die heisse, amyalkoholische Lösung scheidet beim raschen Abkühlen kleine Nadeln aus, welche sich in der Flüssigkeit allmählich in die von Rhomben begrenzten Tafeln umwandeln. (Aehnliche Verhältnisse beim *s*-Hexabromtetramethyldibenzyl¹⁾ vom Schmp. 280°.) Da das Tetrabrompentamethyldiphenylmethan durch 1½-stündiges Kochen mit alkoholischem Natron weder Brom abgab, noch den Schmelzpunkt veränderte, befindet sich das gesammte Brom im Kern. Die benzolischen Mutterlaugen dieses Bromides enthielten noch ein zweites, etwas leichter lösliches Product.

Oxydation des Pentamethyldiphenylmethans.

a) Mit Chromsäure, Eisessig und etwas Schwefelsäure wird dasselbe ebenso wie sein Isomeres schon bei 0° sehr lebhaft oxydirt,

¹⁾ Diese Berichte 27, 2525.

wobei der grösste Theil völlig verbrennt. Ausser unverändertem Kohlenwasserstoff, geringen Mengen einer nicht zu charakterisirenden Säure und eines braunen, neutralen Oeles wurden aus 1 g nur 0.08 g schwefelgelbe, in Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln gewonnen, welche bei 229—232° schmelzen und bei höherem Erhitzen als zarte, gelbe Nadelchen sublimirten. Wahrscheinlich lag das noch unbekannte 1.3.5.7-Tetramethylanthrachinon vor, welches indessen die Färbungen des Anthrachinons selbst mit verschiedenen reducirenden Mitteln nicht zeigte.

b) 2 g Kohlenwasserstoff wurden mit 12 g Permanganat, etwas Soda und 440 ccm Wasser 106 Stunden unter häufigem Rühren auf dem Wasserbad erhitzt. Ausser 0.95 g Ausgangsmaterial, liess sich als einziges Oxydationsproduct 1 g bei 350—355° unter Bräunung sinternder, mit Dampf nicht flüchtiger Säure gewinnen, die aus heissem Wasser, worin sie schwer löslich ist, in kleinen, weissen Prismen ausfällt. Ihre ammoniakalische Lösung giebt im Gegensatz zur Trimesinsäure mit Chlorbaryum keinen Niederschlag. Der mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol dargestellte Ester krystallisirt aus Holzgeist, welcher heiss mässig, kalt schwer löst, in concentrisch gruppirten, farblosen Nadeln, welche lufttrocken constant bei 130—146° schmelzen. Erhitzt man dieselben jedoch vorher einige Zeit auf 100°, so schmelzen sie constant bei 146—147°. Das Verhalten beruht offenbar auf einem, auch im Vacuum über Schwefelsäure nicht entweichenden Gehalt an Methylalkohol, der aber nur $\frac{1}{9}$ Molekül entsprechen würde. Eine Mischung mit dem bei 143° schmelzenden Trimesinsäuretrimethylester schmolz bei 98—105°. Der Schmelzfluss des neuen Esters erstarrt zu einer glasigen, auch nach längerer Zeit oder durch Impfen nicht wieder krystallinisch werdenden Masse. Aus Benzol-Ligroin fällt er leicht gummiartig aus, beim Impfen jedoch in derben Tafeln.

$C_{23}H_{20}O_4$ (Benzophenonpentacarbonsäurepentamethylester).

Ber. C 58.47, H 4.24.

Gef. » 58.22, 57.91, » 4.80, 4.84.

c) 8 g Pentamethyldiphenylmethan in 80 ccm Schwefelkohlenstoff wurden portionenweise mit einer Lösung von 11.4 g Chromylchlorid in 80 ccm Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung innerhalb $1\frac{1}{2}$ Stunden versetzt, wobei eine Erwärmung kaum wahrzunehmen war.

a) Das von etwas gelöstem Chromatniederschlag schwach braune Schwefelkohlenstofffiltrat hinterliess 2.5 g nicht erstarrendes, gelbliches Oel, welches durch Kochen mit alkoholischem Natrium u. s. w. 0.75 g Chlorsilber, entsprechend 1.5 g $C_{18}H_{21}Cl$ gab. In dem erhaltenen, ebenfalls nicht weiter zu reinigenden Oel war vielleicht wegen der Rothfärbung mit concentrirter Schwefelsäure das aus dem entsprechenden Chloride entstandene Pentamethylbenzhydrol vorhanden (s. unten).

β) Der mit Eis und schwefliger Säure zersetzte braune Chromatniederschlag gab an Bisulfit 0.15 g mit Dampf flüchtigen, öligen Aldehyd ab, sowie 0.2 g mit Dampf nicht flüchtigen, zum Theil krystallisirenden Aldehyd, beide charakterisirt durch Bildung eines Oxims und eines grünen Malachitgrünfarbstoffes mit Dimethylanilin. Die mit Bisulfit extrahirten Producte hinterliessen 5.5 g bräunliches Oel, welches in 0.3 g Vorlauf, 1 g schwarzbraunen, harzigen Rückstand und 4 g einer bei 9.5 mm von 196--217° übergehenden Krystallmasse zerlegt wurde. Diese gab aus Alkohol, neben wenig öligen Mutterlaugenproducten, 3.8 g Mesitylmesitylen, identisch mit dem nach Friedel-Crafts erhaltenen Keton (s. unten).

$C_{15}H_{20}O$. Ber. C 85.71, H 7.94.
Gef. » 85.55, » 8.21.

Synthese des Pentamethyldiphenylmethans.

a) Das Pentamethylbenzhydrol entsteht nach dem Verfahren von Elbs¹⁾ quantitativ aus Mesitylmesitylen²⁾, Zinkstaub und wässrig-alkoholischem Kali.

$C_{15}H_{20}O$. Ber. C 85.04, H 8.66.
Gef. » 85.42, » 9.01.

Das Hydrol schmilzt bei 98--99° zu einem auch in der Kälte beständigen, äusserst dicken Syrup, der erst beim Impfen rasch krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol oder Ligroin, welche leicht lösen, scheiden sich langsam dicke Prismen ab. Die übrigen organischen Lösungsmittel nehmen das Product spielend auf; kalte concentrirte Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe mit einem Stich in's Bräunliche, welche auf Salpeterzusatz in ein intensives Citronengelb, der Lösungsfarbe des Mesitylmesitylens, umschlägt. Die rothe Lösung, welche bei längerem Stehen schwarze Zersetzungsproducte bildet, wird durch Eingiessen in Wasser entfärbt³⁾. Das Hydrol wird durch Benzoylchlorid und Natronlauge, sowie durch Phenylisocyanat oder Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur gar nicht verändert. In der Siedehitze wirkt Phenylisocyanat höchstens unvollkommen ein; durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat, farblose, rechteckige, längliche Blättchen vom Schmp. 111.5--112°. In kaltem Alkohol ist es mässig, in heissem leicht löslich; die übrigen organischen Mittel nehmen es schon in der Kälte spielend auf. Gegen concentrirte Schwefelsäure zeigt es das Verhalten des Hydrols.

$C_{26}H_{24}O_2$. Ber. C 81.08, H 8.11.
Gef. » 81.15, » 8.23.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 33, 184.

²⁾ Weiler, diese Berichte 32, 1910.

³⁾ *o*-, *m*-, *p*-Xylylphenylcarbinol lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (Elbs, Journ. für prakt. Chem. (2) 35, 466).

Diese grosse Indifferenz des Pentamethylbenzhydrols gegen die üblichen Reagentien auf Hydroxyl ist vielleicht entsprechend dem Esterificirungsgesetz von V. Meyer und ähnlichen Reactionser-schwerungen auf *o,o*-Substitution der Carbinolgruppe zurückzuführen.

b) 0.6 g Pentamethylbenzhydrol wurden mit 2.8 ccm Jodwasserstoff (spec. Gewicht 1.7) und 0.1 g rothem Phosphor 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Ausser wenig neutralem Oel, wurden 0.35 g Pentamethyldiphenylmethan erhalten, identisch mit dem aus den Wittig'schen Synthesen gewonnenen.

44. Emil Fischer und Adolf Windaus: Ueber die Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen bei den Homologen des Anilins.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 20. Januar.)

Bei den bekannten »Synthesen aromatischer Monamine durch Atomwanderung im Molekül¹⁾ hat A. W. Hofmann vor 27 Jahren die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass einige aromatische Amine, welche mehrere Methylene im Benzolkern enthalten, wohl noch bei der Methylierung tertiäre Basen bilden, dass Letztere sich aber beim Erhitzen mit Jodmethyl selbst bis 150° nicht zu quaternären Ammoniumjodiden vereinigen lassen. Dahin gehören ein Cumidin²⁾, welches später als Mesidin erkannt wurde, ferner das tetramethylirte und das pentamethylirte Amidobenzol³⁾. Eine ähnliche Schwierigkeit zeigte sich auch bei einem tertiären Dimethylxylidin⁴⁾, nur mit dem Unterschiede, dass hier durch Jodmethyl bei 150° die Ammoniumbildung zwar eintrat, aber die Ausbeute sehr gering war. Bei dem Cumidin war diese Erscheinung um so überraschender, als eine isomere Base sich leicht in den quaternären Ammoniumkörper hatte überführen lassen; und Hofmann fügte deshalb der Besprechung dieser Verhältnisse die treffende Bemerkung zu: »Diese Unfähigkeit (der tertiären Base), sich noch weiter mit Jodmethyl zu verbinden, muss in irgend einer Beziehung zur Anordnung des Materials im Molekül stehen⁵⁾.

In unverkennbarem Zusammenhang mit jener Erscheinung stand das ungewöhnliche Verhalten der dem Tetramethyl- und dem Pentamethyl-Amidobenzol entsprechenden Nitrile⁶⁾, welche nach den gleich-

¹⁾ Diese Berichte 5, 704.

²⁾ Diese Berichte 5, 718.

³⁾ Diese Berichte 18, 1824.

⁴⁾ Diese Berichte 5, 713.

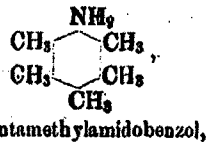
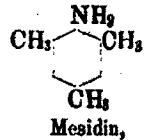
⁵⁾ Diese Berichte 5, 718.

⁶⁾ Diese Berichte 17, 1415 u. 18, 1825.

zeitigen Beobachtungen von Hofmann durch Erhitzen mit Salzsäure nicht verseift werden konnten.

Durch die Beobachtungen von Kehrman¹⁾ über die Bildung der Chinonoxime, von Pinner²⁾ über die Verwandlung der Nitrile in Imidoäther und namentlich durch die ausgedehnten Versuche V. Meyer's³⁾ über die Esterbildung bei aromatischen Säuren ist man seitdem auf den Einfluss von Orthosubstituenten auf die Reaktionsfähigkeit und -Geschwindigkeit aufmerksam geworden und hat denselben noch für die Verseifung der Nitrile⁴⁾ und für die Substituierbarkeit des paraständigen Wasserstoffatoms in Aminen⁵⁾ studirt. Dagegen ist unseres Wissens die Bildung der quaternären Ammoniumjode bisher nicht in diesem Sinne beleuchtet worden.

Wie ein Blick auf die Formeln von zwei der oben erwähnten Basen zeigt,



befindet sich die Amidogruppe zwischen zwei orthoständigen Methylgruppen.

Dieselbe Möglichkeit liegt vor für die beiden anderen, von Hofmann beobachteten Fälle, das Tetramethylamidobenzol und das Xylidin. Da aber ihre Structur mit Sicherheit noch nicht festgestellt ist⁶⁾, so musste der vermuthete Zusammenhang zwischen Orthosubstitution und Bildung quaternärer Ammoniumverbindung einer experimentellen Prüfung unterworfen werden.

Für diesen Zweck schien uns die Untersuchung der Xylidine, die in allen 6 theoretisch möglichen Formen bekannt sind, besonders geeignet. Von dem *o*-Orthoxylidin (1-Amino-2,3-dimethylbenzol) und dem *s*-Metaxylidin (1-Amino-3,5-dimethylbenzol) sind quaternäre Ammoniumjode durch Erwärmen mit Jodmethyl bis 100° bereits von Menton⁷⁾ und von Nölting⁸⁾ erhalten worden.

¹⁾ Diese Berichte 21, 3315 u. 23, 3557 und J. pr. Ch. 40, 257; 42, 134.

²⁾ Diese Berichte 23, 2917. ³⁾ Diese Berichte 27, 510 u. s. w.

⁴⁾ Käster und Stallberg, Ann. d. Chem. 278, 208; V. Meyer; diese Berichte 29, 884.

⁵⁾ Weinberg, diese Berichte 25, 1610; Gnehm und Blumer, Ann. d. Chem. 304, 87; Friedländer, Monatsh. f. Chemie 19, 627.

⁶⁾ Bezüglich des Tetramethylamidobenzols sind die Angaben von Nölting und Baumann (diese Berichte 18, 1149) über die Bildung der Base aus Mesidin, welche Aufschluss über die Structur geben sollte, später von Limpach bestritten worden. (Diese Berichte 21, 642.)

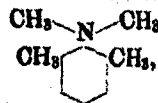
⁷⁾ Ann. d. Chem. 263, 328.

⁸⁾ Diese Berichte 24, 563.

Bei der Prüfung der 4 anderen Xylidine haben wir nun gefunden, dass nur das *v*-Metaxylidin von der Struktur



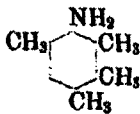
eine Ausnahme bildet; denn die daraus leicht entstehende tertiäre Base



welche kürzlich von Friedländer ¹⁾ beschrieben wurde, lässt sich bei 100° nicht mehr mit Jodmethyl vereinigen. Bei 160° findet allerdings in geringem Maasse eine Einwirkung statt, welche zur Bildung von Jodhydraten führt, aber das Product war zum grösseren Theil das Salz der tertiären Base, und es liess sich daraus kein quaternäres Ammoniumjodid abscheiden.

Wir schliessen daraus, dass auch Hofmann dieses tertiäre Dimethylxylidin unter den Händen hatte, als er zuerst auf das anormale Verhalten gegen Jodmethyl aufmerksam wurde. In der That stimmt seine Angabe über den Siedepunkt der Base (196°) sowohl mit der Beobachtung von Friedländer, wie mit der unsrigen überein.

Die vorliegenden Resultate beweisen zunächst für die Xylidine, dass nur zwei zur Amidogruppe benachbarte Methyle im Stande sind, die quaternäre Ammoniumbildung zu verhindern; es ist aber in hohem Grade wahrscheinlich, dass die gleiche Erscheinung bei den übrigen Homologen des Anilins wiederkehren wird, worauf ja schon das zuvor erwähnte Verhalten des Mesidins und des pentamethylirten Amidobenzols hinweisen. So würde man auch für das tetramethylirte Amidobenzol von Hofmann aus der Nichtbildung des quaternären Ammoniumjodids folgern müssen, dass beide Orthostellungen neben der Amidogruppe besetzt sind. Dieser Schluss würde mit der von Nöbling, sowie von Limpach aus anderen Gründen angenommenen Structurformel der Base



in Einklang stehen.

Der Einfluss der Orthosubstituenten ist übrigens nicht auf die Bildung der quaternären Ammoniumverbindung beschränkt; denn er tritt auch zu Tage bei der Bildung der secundären und tertiären Basen, wenn es sich um kohlenstoffreichere Alkyle handelt, wie einzelne Angaben in der Literatur zeigen.

¹⁾ Monatsh. für Chem. 19, 644.

So hat Friedländer¹⁾ gefunden, dass das *p*-Metaxylidin sich verhältnissmässig schwer in die tertiäre Diäthylverbindung überführen lässt, und noch viel interessanter ist die alte, bisher garnicht beachtete Angabe von Effront²⁾, dass die beiden Isobutyltoluidine



sich ganz verschieden gegen Jodmethyl verhalten. Während die erste Base damit ein quaternäres Ammoniumjodid liefert³⁾, wird die zweite selbst bei 150° nur sehr wenig angegriffen⁴⁾. Hier ist also offenbar die gleichzeitige Nachbarschaft von Methyl und Isobutyl schon für die Bildung der secundären und tertiären Base ein erhebliches Hinderniss.

Unsere Beobachtungen bei den Xylidinen deuten ferner darauf hin, dass auch schon die Nachbarschaft von einem Methyl die Bildung des quaternären Ammoniumjodids verlangsamt⁵⁾; und wenn man genaue Messungen über die Reaktionsgeschwindigkeit anstellen wollte, so würde man wahrscheinlich dasselbe für die Bildung der secundären und tertiären Base finden.

Methylierung der Xylidine.

Für die erschöpfende Methylierung dieser Basen ist das von Nölting bei der *s*-Metaverbindung angewandte Verfahren, d. h. Kochen mit Sodalösung und Jodmethyl am Rückflusskühler zu empfehlen⁶⁾. Dabei ergibt sich schon ein Unterschied im Endresultat, wenn man die Menge des Jodmethyls so gross wählt, dass sie etwas mehr als 3 Moleküle auf 1 Molekül Xylidin beträgt. Unter diesen Bedingungen wird die *os*-Orthoverbindung (1-Amino-3,4-dimethylbenzol) ebenso wie die von Nölting untersuchte *s*-Metaverbindung (1-Amino-3,5-dimethylbenzol) grösstentheils in das quaternäre Ammoniumjodid verwandelt. Es verdient hervorgehoben zu werden,

¹⁾ Monatsh. für Chem. 19, 645. ²⁾ Diese Berichte 17, 2317.

³⁾ Diese Berichte 17, 2339. ⁴⁾ Diese Berichte 17, 2346.

⁵⁾ Auf Beziehungen zwischen der Bildung quaternärer Ammoniumverbindungen und einer besetzten Orthostellung hat schon Pinnow (diese Berichte 32, 1401) hingewiesen, als es ihm nicht gelang, bei einigen solchen Basen durch Erhitzen der Hydrochlorate oder Hydrobromate mit Methylalkohol quaternäres Chlorid bzw. Bromid zu bekommen. Da dieselben Basen aber unter anderen Reaktionsbedingungen quaternäre Jodide liefern, so ist der Beobachtung Pinnow's für die hier behandelte Frage keine grosse Bedeutung beizumessen.

⁶⁾ Diese Berichte 24, 563.

dass bei diesen zwei Basen beide Orthostellungen zur Amidogruppe unbesetzt sind. Bei der *as*-Metaverbindung (1-Amino-2,4-dimethylbenzol) und der *p*-Verbindung (1-Amino-2,5-dimethylbenzol) entsteht unter den gleichen Bedingungen nur wenig und bei der *o*-Metaverbindung (1-Amino-2,6-dimethylbenzol) keine Spur quaternäres Jodid. In den letzten 3 Fällen hat es also auch keinen Sinn, mehr als 2 $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. Jodmethyl bei der Operation zu verwenden. Das letzte Xylidin, die *v*-Orthoverbindung (1-Amino-2,3-dimethylbenzol) von welcher Menton schon das quaternäre Jodid bereitet hat, ist bisher gegen Soda und Jodmethyl nicht geprüft worden.

as-Metaxylydin: Die tertiäre Dimethylbase ist bereits von Bau r und Städ el¹⁾ durch Erhitzen des bromwasserstoffsäuren Xylidins mit Methylalkohol erhalten worden. In ganz reinem Zustand haben wir sie durch Destillation des quaternären Ammoniumhydroxydes im Oelbad dargestellt und den Siedepunkt bei 203° gefunden (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Die tertiäre Base verbindet sich mit Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam. Die Mischung bleibt zunächst klar, und erst nach einigen Stunden beginnt die Ausscheidung des festen Reactionsproductes in langen, dünnen Prismen. Seine Menge betrug indessen nach 48 Stunden nur 8.7 pCt. der theoretischen Ausbeute. Auch bei längerem Erhitzen auf 100° ist die Ausbeute nicht quantitativ, wie folgender Versuch zeigt:

6.409 g tertiäre Base, mit 10 g Jodmethyl im geschlossenen Rohr 20 Stunden im Wasserbad erwärmt, ergaben 9.591 g quaternäres Ammoniumjodid, entsprechend 76.7 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Will man das quaternäre Jodid direct aus dem primären Xylidin darstellen, so empfiehlt sich folgendes Verfahren: 10 g Base werden mit 30 g Jodmethyl, 25 g Soda und 250 ccm Wasser 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann nach Zusatz von starker Natronlauge ausgeäthert, die ätherische Lösung verdampft und das so erhaltene Product mit 18 g Jodmethyl 20 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Das grösstentheils feste Reactionsproduct wird mit wenig heissem Wasser behandelt und nach Zusatz von etwas überschüssiger Natronlauge zur Entfernung von tertiärer Base ausgeäthert. Fügt man zu der auf 0° abgekühlten, wässrigen Lösung höchst concentrirte Natronlauge, so fällt das quaternäre Ammoniumjodid zum grössten Theil krystallinisch aus. Zur Entfernung des Alkalis wird das scharf abgeseugte Salz in absolutem Alkohol gelöst, mit Kohlensäure behandelt und das Filtrat verdampft. Aus 10 g Xylidin wurden 15 g quaternäres Jodid oder 62.5 pCt. der Theorie erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 16, 32.

Zur völligen Reinigung wird das Rohproduct aus wenig warmem Alkohol oder heissem Aceton umkrystallisirt. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verliert bei 100° nicht an Gewicht.

0.4693 g Sbst.: 0.3771 g AgJ.

$C_{11}H_{16}NJ$. Ber. J 43.58. Gef. J 43.41.

In reinem Zustande ist das Salz ganz farblos. Bei 12° löst es sich in weniger als 1 Theil Wasser und in etwa 4–5 Theilen absolutem Alkohol; aus Letzterem krystallisirt es in schönen, derben Tafeln; etwas schwerer ist es in warmem Aceton löslich, während es von Aether und sehr concentrirtem Alkali kaum aufgenommen wird.

Bei raschem Erhitzen im Capillarrohr schmilzt es gegen 183° (corr. 186°) unter Zersetzung und vollständiger Verflüchtigung der Producte.

Das entsprechende Chlorid ist hygroskopisch und krystallisirt ebenfalls beim Eintrocknen, während das Chloroplatinat selbst in warmem Wasser ziemlich schwer löslich ist und daraus in kleinen, rhombenähnlichen Tafeln krystallisirt.

p-Xylidin. Das quaternäre Jodid wurde genau so wie zuvor durch Kochen der primären Base mit Soda und Jodmethyl und nachträgliches Erhitzen der rohen tertiären Base mit Jodmethyl auf 100° dargestellt. Es krystallisirt sowohl aus Wasser als aus Alkohol in kleinen, dünnen Prismen. Für die Analyse diente das aus Alkohol umkrystallisirte, bei 100° getrocknete Salz.

0.4270 g Sbst.: 0.3429 g AgJ.

$C_{11}H_{16}NJ$. Ber. J. 43.58. Gef. J. 43.38.

Es ist viel schwerer löslich als das vorhergehende; bei Zimmertemperatur verlangt es ungefähr 10 Theile Wasser und 17–18 Theile absoluten Alkohol. Bei raschem Erhitzen im Capillarrohr zerfällt es allmählich gegen 215–218° (corr. 219–222°) in flüchtige Producte.

Das Chloroplatinat ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt in kleinen Prismen.

ae-Orthoxylidin. Wie schon erwähnt, geht die Bildung des quaternären Jodids hier ausserordentlich leicht vor sich. Bringt man 10 g Base zu einer Lösung von 25 g wasserfreier Soda in 250 ccm Wasser und fügt 40 g Jodmethyl hinzu, so beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine ziemlich lebhaft wirkende Einwirkung und nach 20-stündigem Erhitzen am Rückflusskühler ist der allergrösste Theil der Base in quaternäres Jodid umgewandelt. Wegen seiner geringen Löslichkeit in kaltem Wasser scheidet es sich beim Abkühlen auf 0° zum grössten Theil ab. Die Ausbeute betrug auf 10 g Xylidin 19 g Jodid, entsprechend 79 pCt. der Theorie. Das Salz krystallisirt in

langen, farblosen Prismen. Es löst sich bei 18° in 29—30 Theilen Wasser, bedeutend leichter beim Erwärmen.

0.4255 g Sbst.: 0.2439 g Ag J.

$C_{11}H_{15}NJ$. Ber. J 43.58. Gef. J 43.66.

Beim Erhitzen im Capillarrohr zersetzt sich die Substanz gegen 235—237° (corr. 240—242°); sie zerfällt dabei in Jodmethyl und tertiäre Base, welche sich aber beim Abkühlen partiell wieder zum quaternären Jodid vereinigen.

Die reine tertiäre Base, die durch Destillation des quaternären Ammoniumhydroxyds dargestellt wurde, ist ein farbloses, bei 232° siedendes Oel (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Sie bildet ein schwer lösliches Chloroplatinat, das sich aus heissem Wasser in wohlausgebildeten Nadeln abscheidet. Beim Zusammenbringen der tertiären Base mit Jodmethyl trat sofort Trübung und sehr bald Krystallausscheidung ein und nach 24-stündigem Stehen zwischen 10—16° hatten sich 88.1 pCt. der theoretischen Menge Jodid gebildet.

Das quaternäre Ammoniumchlorid giebt ein schwer lösliches, in sechsseitigen Blättchen krystallisirendes Platinsalz.

v-Metaxylin. Die primäre Base wurde nach dem kürzlich von Busch¹⁾ angegebenen Verfahren mit Hilfe der Formylverbindung aus einem Rohproduct dargestellt, welches wir der Liberalität der hiesigen Actiengesellschaft für Anilinfabrication verdanken. Ihre Verwandlung in die Dimethylverbindung ist kürzlich von P. Friedländer durch Erhitzen mit Natronlauge und Jodmethyl auf 130° ausgeführt worden. Bequemer erreicht man den gleichen Zweck nach dem Verfahren von Nölting durch 20-stündiges Kochen von 10 g Base und 30 g Jodmethyl mit Sodalösung am Rückflusskühler. Das erste Product erhält noch kleine Mengen secundärer Base, welche man entweder als Nitrosamin entfernen oder durch Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° vollends in tertiäre Base verwandeln kann. Den Siedepunkt der reinen Base fanden wir bei 195° (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Dass dieses reine Product keine Neigung mehr zur Bildung des quaternären Ammoniumjodids besitzt, zeigen folgende Versuche:

Bei dreiwöchentlichem Stehen von tertiärer Base mit Jodmethyl bei Zimmertemperatur trat keine Ausscheidung eines festen Reactionproducts ein.

Aequimolekulare Mengen von Base und sorgfältig gereinigtem trockenem Jodmethyl wurden im Rohr eingeschmolzen und zwar in der Art, dass nicht durch Zersetzung von Jodmethyl freies Jod oder Jodwasserstoff entstehen konnte, und dann 20 Stunden auf 100° erhitzt. Die klare Mischung war völlig löslich in Aether und gab an Wasser keine merkliche Menge eines Jodids ab.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1008.

Bei einem anderen Versuch wurden 4.5 g reine Base mit der äquivalenten Menge Jodmethyl 6 Stunden auf 150–160° erhitzt. Dabei war in geringem Maasse Einwirkung erfolgt. In der Flüssigkeit hatte sich eine kleine Menge Krystalle gebildet. Ihre Menge betrug indessen nur 0.42 g und sie bestanden zum grösseren Theil aus dem Jodhydrat der tertiären Base; denn nach der Zersetzung mit Natronlauge liess sich daraus 0.145 g tertiäres Amin gewinnen. Dies entspricht 0.27 g Jodhydrat. Die Differenz von 0.15 g könnte allerdings quaternäres Ammoniumjodid gewesen sein; jedenfalls war aber die Quantität zu gering, um es aus der alkalischen Lösung zu isoliren; und wenn das Product wirklich quaternäres Jodid war, so betrug seine Menge doch nur 1.7 pCt. der Quantität, welche aus der angewandten tertiären Base theoretisch hätte entstehen müssen.

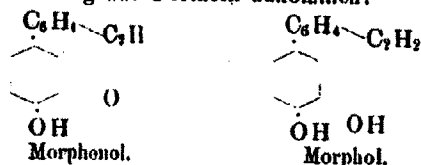
46. E. Vongerichten: Ueber die stickstofffreien Spaltungsproducte des Morphins.

[VI. Mittheilung¹⁾.]

(Eingegangen am 18. Januar.)

Constitution des Morphenols, Morphols und Morphins.

In der letzten Abhandlung über die Constitution des Morphols und Morphenols kam ich zu dem Schluss, dass diesen Spaltungskörpern des Morphins folgende Formeln zukommen:



Die Thatsachen, aus denen diese Formeln gefolgert werden konnten, waren: Reducirbarkeit des Morphenols durch Zinkstaub zu Phenanthren, Ueberführung des Morphenols in Morphol durch Natrium, Oxydirbarkeit des Morphols und seiner Derivate zu Abkömmlingen des Phenanthrenchinons, die Eigenschaft des Morpholchinons gleich dem nahe verwandten Alizarin im Gegensatz zu seinem Mono-Methyläther als polygenetischer Farbstoff auf die gebeizte Faser aufzuziehen, Bildung von Protocatechusäure beim Schmelzen von Morphin mit Aetzkali und zuletzt die Oxydirbarkeit des Methylmorpholchinons und des Morpholchinons zu Phtalsäure. Ich habe in der Folge die Oxy-

¹⁾ Die früheren Mittheilungen s. diese Berichte 80, 2439; 81, 51, 2924, 3198; 82, 1521.

ation des Morpholinons wiederholt¹⁾ und wieder die Bildung von Phtalsäure in reichlicher Menge constatiren können. Obwohl nun obige Formeln den genannten Thatsachen entsprechen, so war doch diejenige für Morphenol insofern unsicher, als unbekannt blieb, an welchem der beiden mittelständigen C-Atome des Phenanthrens das ringförmig gebundene Sauerstoffatom mit einer Affinität haftet. Ausserdem hatte diese Formulirung, da für sie keine analogen Oxyde in Vergleich gezogen werden können, sicherlich etwas Gezwungenes. Zweifelhaft wurde für mich dieselbe, als es im Gegensatz zu den Erfahrungen beim Morphol nicht gelang, durch Oxydation des Morphenols Phtalsäure zu erhalten. Weder die directe Oxydation des Morphenols mit Permanganat, noch diejenige des durch Oxydation des Acetyl-Morphenols mit Chromsäure in Eisessig erhaltenen Oxydationsproductes mit dem gleichen Oxydationsmittel ergab mit Sicherheit Phtalsäure²⁾. Während obige Formel für Morphenol die Bildung dieser Säure voraussetzt, scheint die Substanz völlig verbrannt zu werden. Das Verhalten derselben entspricht also nicht der in obiger Formel gegebenen Voraussetzung. Völlig unhaltbar aber wird diese durch ein positives Resultat, welches die von mir oft schon versuchte Oxydation des Acetylmorphenols endlich ergeben hat. Schon früher³⁾ wurde darauf aufmerksam gemacht, dass Acetylmorphenol bei der Oxydation ein Chinon liefert, das mit Orthodiaminen Phenazine mit den Eigenschaften der vom Phenanthrophenazin sich ableitenden Phenazine des Thebain- und Morphol-Chinons giebt. Das früher schwer darzustellende Ausgangsmaterial und die mir für jede Oxydation zur Verfügung stehende, zu geringe Menge desselben, machte es unmöglich, dieses Chinon in genügender Reinheit zu fassen. Es konnte daher auch nicht als Beweismaterial bei der Discussion der Morphenolformel herangezogen werden.

Erschwerend für die Gewinnung dieses Chinons des Morphenols ist der Umstand, dass dieser bei der Oxydation des Acetylmorphenols mit Chromsäure in Eisessig zunächst entstehende Körper leichter oxydirbar ist, als das Ausgangsproduct, sodass man bei Anwendung der zur Bildung des Chinons berechneten Menge Chromsäure fast ein Drittel des angewandten Acetylmorphenols zurückerhält. Die Ausbeute an diesem Chinon ist daher gering und seine Isolirung aus der Oxydationsmasse mit Schwierigkeiten verknüpft. Bei Verwendung einer grösseren Menge von Acetylmorphenol ist es aber nun doch ge-

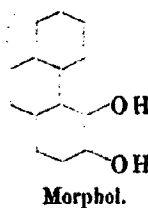
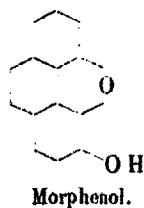
¹⁾ Siehe auch diese Berichte 32, 2379 Anmerkung.

²⁾ Geringe Spuren einer die Phtaleinreaction zeigenden Säure wurden allerdings aufgefunden, aber eine Identificirung derselben mit einer bekannten Säure war unmöglich.

³⁾ Diese Berichte 31, 55.

lungen, eine Methode der Gewinnung des Chinons festzustellen. Dieses Chinon ist verschieden von Morpholchinon; es ist ein Orthodiketon und enthält eine acetylierte Hydroxylgruppe. Mit Orthodiaminen giebt es leicht Phenazine, die mit Mineralsäuren dieselben Farberscheinungen zeigen, wie die Phenanthrophenazine des Thebaol- und Morphol-Chinons. Das Phenanthrophenazin aus dem neuen Chinon und o-Toluyldiamin hat die Zusammensetzung: $C_{23}H_{11}N_2O_3$, entsprechend der Formel: $CH_3CO \cdot O \cdot C_{14}H_9O : N_2 : C_6H_3 \cdot CH_3$.

Damit ist der Beweis erbracht, dass das ringförmig gebundene Sauerstoffatom im Morphenol bei der Oxydation des Körpers unverändert bleibt, der sauerstoffhaltige Ring wird nicht gesprengt, während die mittelständigen CH-Gruppen im Phenanthrenkern des Morphenols zu einer Orthodiketongruppe oxydiert werden. Es kann daher der ringförmig gebundene Sauerstoff in keiner Weise an die mittelständigen Kohlenstoffatome im Morphenol gebunden sein, die bisher angenommenen Formeln für Morphenol und Morphol sind unhaltbar geworden. Für diese Körper bleibt jetzt nur eine einzige¹⁾ Möglichkeit der Formulierung übrig:



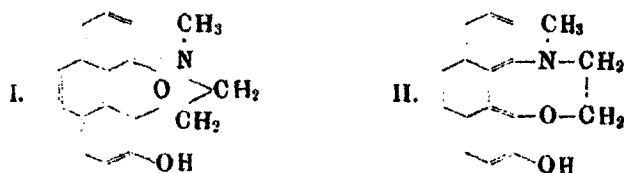
Die Bildung des Chinons aus Morphenol geschieht dann in analoger Weise wie die des Morpholchinons aus Morphol und die des Phenanthrenchinons aus Phenanthren. Auch die Beobachtung, dass Morphenol bei der Oxydation keine Phtalsäure liefert, findet befriedigende Erklärung. Diese Formeln stehen ausserdem im Einklang mit allen eingangs erwähnten Reactionen des Morphols und Morphenols, nur mit einer nicht: mit der Beobachtung, dass Morphenol mit Zinkstaub glatt Phenanthren liefert. Nach den Erfahrungen Gräbe's kann aus gewissen aromatischen Körpern mit ätherartig gebundenem Sauerstoff, wie z. B. aus Anisol, Diphenylenoxyd, Xanthon u. s. w., der Letztere mit Zinkstaub nicht herausgenommen werden. Es ist nun fraglich, ob Morphenol, das innere Anhydrid eines Dioxyphenanthrens, als Analogon jener Körper aufzufassen ist. Morphenolmethyl-

¹⁾ Auch die verhältnissmässig grosse Widerstandsfähigkeit des Morphenols gegen schmelzendes Aetzkali und gegen Essigsäureanhydrid stimmt besser mit dieser Formel als der früheren überein. Acetylmorphenol widersteht neunstündiger Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 200°. Aus der etwas dunkel gefärbten Masse wird Acetylmorphenol unverändert zurückgewonnen.

äther wird im Gegensatz zu Anisol leicht durch Zinkstaub völlig zu Phenanthren reducirt. Gegen eine allzu feste Bindung des ätherartig gebundenen Sauerstoffs im Morphenol spricht auch sein Verhalten gegen Natrium, von dem es leicht aus dem Ring herausgespalten wird. Da Körper von dem System, das in obiger Morphenolformel angenommen wurde, noch nicht zugänglich sind, ist leider die experimentelle Erledigung der Frage nicht möglich. Jedenfalls aber sind die Gründe, die die Annahme der zuletzt gegebenen Formel für Morphenol veranlassten, so zwingend, dass dagegen der auf das Verhalten des Morphenols gegen Zinkstaub bezügliche, entgegenstehende Analogieschluss weniger in Betracht kommt. Es giebt eben keine andere Formel, welche den übrigen Eigenschaften und Reactionen dieser Körper gerecht werden könnte.

Da nun diese Arbeiten über die stickstofffreien Spaltungsproducte des Morphins zu einem gewissen Abschluss gediehen sind, möchte ich nicht schliessen ohne kurze Erörterung der Verwendung der gewonnenen Einsicht für die Klärung der Constitution des Morphins. Nach unserer heutigen Kenntniss über Morphin und Thebain dürfte es kaum einem Zweifel unterliegen, dass beide Alkaloide Derivate desselben Kerns $C_{17}H_{15}NO$ sind, der von L. Knorr¹⁾ wie von M. Freund²⁾ auf Grund ihrer experimentellen Resultate als Phenanthroparoxazin aufgefasst wird. Die Spaltung dieses Kerns erfolgt bei beiden Alkaloiden in analoger Weise. An der Analogie der Thebaol- und Morphol-Spaltung ist ebensowenig zu zweifeln wie an derjenigen der Thebenol- und Morphenol-Spaltung, wenn auch im ersteren Falle dem stickstofffreien Spaltungskörper die Gruppe C_2H_4 erhalten bleibt, im letzteren nicht. Es dürfte darum die von Freund gefundene Beziehung des Thebenols zum Pyren auch für die Aufklärung der Constitution des Morphins von Bedeutung sein.

Bei der Formulirung dieses Kerns $C_{17}H_{15}NO$ für das Morphin nach Feststellung der Constitution des Morphols und Morphenols könnte man nun zwei Formelbilder entwerfen, je nachdem man das Morphenol als im Morphin präexistirend ansieht (Formel I) oder dessen Bildung erst bei der Spaltung des Methilmorphimethins annimmt (Formel II):



¹⁾ Diese Berichte 22, 1113.

²⁾ Diese Berichte 30, 1357.

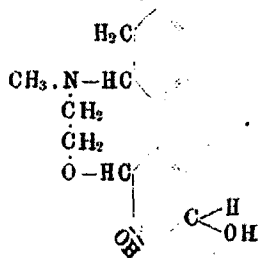
Da ohne Umlagerung bei Formel I die Morpholspaltung nicht verständlich ist und ebenso die Abspaltung der beiden C-Atome bei der Morphenolspaltung ohne Analogie ist, so dürfte von dieser Formel wohl abzusehen sein, obwohl sie andererseits manches Bestechende hat. Völlig genügend zur Erklärung der Morpholspaltung ist Formel II. Zur Erklärung der Morphenolspaltung aber muss man mindestens die Annahme machen, dass das ätherartig gebundene Sauerstoffatom des Morphenols sich bildet durch Anhydrisirung aus dem durch Abspaltung der Oxäthylaminogruppe aus dem Methylmorphimethin entstehenden Phenolhydroxyl und einem Hydroxyl, das bei der Bildung des Methylmorphimethins aus Codein an Stelle des Stickstoffs am Kern haften geblieben ist. Da auch diese Annahme nicht allzu gewagt erscheint, so darf man wohl Formel II als diejenige bezeichnen, die bis jetzt wenigstens beim Morphin den experimentellen Resultaten am besten entspricht. Sie ist übrigens völlig identisch mit einer der kürzlich von L. Knorr¹⁾ für Morphin resp. Methylmorphimethin gewählten Formeln, natürlich unter Weglassung der hypothetischen Bestimmung der Haftstellen der additionellen H-Atome und des additionellen Wassers und unter der jetzt möglichen Fixirung des Phenolhydroxyls.

Im Folgenden halte ich es nicht für überflüssig, eine genauere Angabe über die Darstellung des Morphenols anzufügen, da zur Erzielung einer erträglichen Ausbeute das Einhalten bestimmter Versuchsbedingungen unerlässlich ist.

Oxydation des Acetylmorphenols.

Je 3 g Acetylmorphenol, gelöst in 12 ccm Eisessig, wurden allmählich mit einer Lösung von 5 g Chromsäure (Ueberschuss) in wenig Wasser und 10 ccm Eisessig versetzt. Jeder Tropfen erzeugte lebhaftige Reaction unter Gasentwicklung. Nachdem alle Chromsäurelösung zugesetzt war, wurde die Reactionsmasse in eine Porzellan-

¹⁾ Diese Berichte 32, 747. Wie mir Hr. L. Knorr brieflich mittheilt, ist jene Formel (II) auf Seite 747 seiner Abhandlung durch einen Druckfehler entstellt. Ich füge, seinem Wunsche entsprechend, die berichtigte Formel bei:



schale gegossen und auf dem Wasserbad zur Vertreibung der Essigsäure erwärmt. Nach dem Aufnehmen mit Wasser wurde von der gelbrothen Fällung abfiltrirt. Der Rückstand wurde mit 20 cem norm. Natronlauge (auch durch Natriumcarbonat wird das Chinon verseift) zerrieben und das unangegriffene Acetylmorphenol von der rothbraunen Lösung des Chinons abfiltrirt. Zusatz von Schwefelsäure zum Filtrat erzeugt rothbraune Fällung. Dieselbe wurde mit Aether aufgenommen. Aetherrückstand: orangerothe, krystallinische Masse, löslich in Natronlauge und Natriumcarbonat mit rothbrauner Farbe, krystallisirt aus Eisessig in orangerothern Warzen, die sich in conc. Schwefelsäure mit brauner Farbe lösen. In Eisessiglösung mit etwas überschüssigem *o*-Toluyldiamin gekocht, lieferte der Körper beim Erkalten Abscheidung gelber Nadeln. Die Eisessiglösung wurde mit Wasser versetzt und vom abgeschiedenen gelben Niederschlag abfiltrirt. Dieser mit Methylalkohol gewaschen und gelöst in Essigsäureanhydrid etwa 1 Stunde gekocht. Nach Abdestilliren des überschüssigen Anhydrids wurde der Rückstand mit Essigsäure aufgenommen. Aus der essigsäuren Lösung schieden sich kleine, gelbe Nadeln ab. Dieselben wurden aus Eisessig umkrystallisirt und dann mit warmem Methylalkohol gewaschen. Der Körper beginnt bei 227° zu erweichen, unter Dunkelfärbung, und schmilzt ziemlich scharf bei 231–232°. Mit Salzsäure übergossen, färbt er sich zinnoberroth und löst sich in conc. Schwefelsäure mit intensiver, prachtvoll blauer Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser zuerst in Violet, dann in Roth übergeht.

0.1035 g Sbst.: 0.040 g H₂O, 0.2875 g CO₂.

C₂₃H₁₄N₂O₃. Ber. C 75.41, H 3.81.

Gef. » 75.75, » 4.28.

Beim Kochen mit Natriumcarbonat bleibt der Körper unverändert, dagegen löst er sich allmählich beim Kochen mit Natronhydrat, schneller mit methylalkoholischem Natron in beiden Fällen mit rothgelber Farbe. Zusatz von Säuren erzeugt gelbe Fällung. In kochendem Eisessig ist er leicht löslich, fast unlöslich in Methylalkohol.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch das Benzoylmorphenol dargestellt nach Schotten-Baumann aus Morphenol und Benzoylchlorid in alkalischer Lösung. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Benzoylmorphenol krystallisirt aus Eisessig in kleinen, farblosen Warzen, die bei 123° schmelzen; schwer löslich in Methylalkohol, ziemlich leicht löslich in Chloroform und Aether, aus welchem es in farblosen Nadeln krystallisirt.

0.328 g Sbst.: 0.114 g H₂O, 0.9555 g CO₂.

C₂₁H₁₂O₃. Ber. C 80.76, H 3.84.

Gef. » 79.45, » 3.87.

Acetylmorphenol giebt in Chloroformlösung mit Brom zunächst Abscheidung weisser Nadeln von Bromacetylmorphenol, Schmp. 208°, die bei weiterem Bromzusatz unter Bildung höher bromirter Producte verschwinden.

0.138 g Sbst.: 0.082 g BrAg.

$C_{16}H_{19}BrO_2$. Ber. Br 24.32. Gef. Br 25.28.

Darstellung des Morphenols aus Morphin.

Zur Morphenoldarstellung ist es nicht nothwendig, das Methylmorphimethin zu isoliren. Man verfährt zur Darstellung desselben nach Knorr¹⁾, giesst nach dem Kochen des Codeinmethyljodids mit Natronlauge die über dem abgeschiedenen, meist krystallisirenden Methylmorphimethin stehende Flüssigkeit ab und behandelt den Rückstand direct weiter mit Methylalkohol und Methyljodid. Man kann auf diese Weise die auf einander folgenden Operationen bis zum β -Methylmorphimethinmethyljodid in einem und demselben Kolben ausführen. Aus 90 g Morphin erhält man 100–105 g β -Methylmorphimethinmethyljodid. Zur Darstellung des Morphenolmethyläthers werden 90 g dieses Jodids in 1 L kochenden Wasser gelöst und der heissen Lösung unter Schütteln die berechnete Menge frisch gefüllten Silberoxyds zugefügt. Nach 12-stündigem Stehen wird die über dem Jodsilber stehende Flüssigkeit abgehoben, der Rest abfiltrirt und die so gewonnene Flüssigkeit möglichst rasch in Porzellanschalen an offenem Feuer eingekocht. Die Concentration darf aber auf diese Weise nicht bis zur Trimethylaminentwicklung getrieben werden. Die eigentliche Zersetzung wird durch Erhitzen der dunkel gefärbten Masse in Porzellanschalen auf dem Wasserbade durchgeführt. Dieselbe findet unter heftiger Trimethylaminentwicklung statt. Nach einmaligen Eindampfen wird mit wenig heissem Wasser aufgenommen, nochmals eingedampft und dann wieder mit Wasser aufgenommen. Die obenauf schwimmenden Oeltropfen erstarren bald zu krystallisirten Kügelchen, die sich auf dem Boden des Gefäßes ansammeln. Erhitzen auf höhere Temperatur giebt beträchtlich verminderte Ausbeute. Von den abgeschiedenen Kügelchen des Morphenolmethyläthers wird abfiltrirt, das Filtrat zur Abscheidung weiter zu verwendenden β -Methylmorphimethinjodids mit Jodnatrium versetzt und der Morphenolmethyläther vertheilt in angesäuertem Wasser mit Aether aufgenommen. Der Aetherrückstand erstarrt zu einer krystallisirten, gelblich gefärbten Masse. Dieselbe beträgt 1) g. Zurückgewonnen wurden an einmal umkrystallisirtem β -Methylmorphimethinmethyljodid 38–45 g.

Unter Berücksichtigung des Letzteren beträgt daher die Ausbeute an Morphenolmethyläther mindestens 40 pCt. der Theorie.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1149.

Je 5 g des so gewonnenen Morphenolmethyläthers werden zur Ueberführung in Morphenol im Oelbad 1—1½ Stdn. mit 50 cem Eisessig und 25 cem Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.96 auf 130—135° (Oelbadtemperatur) am Rückflusskühler erhitzt.

Bei höherer Temperatur entstehen schwarze, verharzte Producte. Dann wird die Masse in mit etwas Bisulfit versetztes Wasser gegossen, Abscheidung weisser voluminöser Fällung, abfiltrirt, ausgewaschen, gelöst in wenig Natronhydrat, filtrirt, Filtrat angesäuert und mit Aether ausgezogen. Aetherrückstand: wenig gefärbtes, in Nadeln krystallisirtes Morphenol. Ausbeute ungefähr 90 pCt. vom angewandten Methyläther.

Strassburg i. E. Privatlaboratorium.

**46. Richard Willstätter und Fritz Iglauer:
Ueber Oxymethyltropinon.**

(XIII. ¹⁾ Mittheilung über »Ketone der Tropicgruppe«.)

(Aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 20. Januar.)

In einer interessanten Abhandlung ²⁾: »Ueber den Einfluss des Carbonyls auf benachbarte Gruppen«, erörtert D. Vorländer die Frage der Carbonylwirkung und kommt zu dem Resultat, »dass es noch vollständig ungewiss ist, ob der reactionserleichternde Einfluss des Carbonyls auf benachbarte Gruppen der negativen, sauermachenden Natur desselben zuzuschreiben ist, oder anderen, noch unbekanntem Eigenschaften«. Vorländer erwartet Beiträge zur Lösung dieser Frage von einer Prüfung des Verhaltens der Aminoketone, in denen die reaktionsfähigen Gruppen einerseits durch den basischen Aminorest, von der andern Seite durch das saure Carbonyl beeinflusst werden.

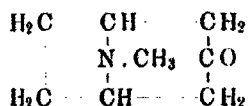
Nach dieser Richtung ist das Verhalten eines Amidoketons vor ein paar Jahren eingehend studirt worden ³⁾, nämlich des Tropinons, welches mit salpetriger Säure eine Diisonitroverbindung giebt und unter der Wirkung von Natriumäthylat mit zwei Molekülen Aldehyden (z. B. Dibenzalderivat) und successive mit einem und mit zwei

¹⁾ Die früheren Mittheilungen: Diese Berichte 29, 393, 936, 1575, 1636, 2216, 2228; 30, 731, 2679; 31, 1202, 1587, 1672, 2655.

²⁾ Abhandlungen d. Naturforschenden Gesellschaft zu Halle 21, 1899.

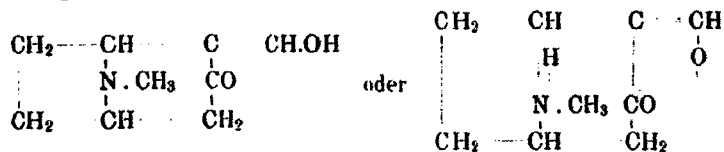
³⁾ R. Willstätter, diese Berichte 30, 731 u. 2679.

Molekülen Oxalester Condensationsproducte liefert. Nun sind im Molekül des Tropinons, dem die Constitutionsformel



zukommt, die reactionsfähigen Methylengruppen zwar nicht unmittelbar mit dem Rest $\text{N} \cdot \text{CH}_3$ verbunden, aber es mag nicht ohne Interesse sein, wenigstens festzustellen, dass überhaupt durch den stark basischen Charakter eines Amidoketons die Carbonylwirkung nicht die geringste Abschwächung erleidet. Analoge Versuche, welche A. Piccinini¹⁾ neuerdings mit *N*-Methylgranatonin ausführte, bestätigten diese Erfahrung.

Wir haben nun das Studium des Verhaltens von Tropinon ergänzt durch die Darstellung seiner Oxymethylenverbindung. Bekanntlich hat L. Claisen²⁾ in seinen Untersuchungen über Oxymethylenverbindungen nachgewiesen, dass Ketone mit der Atomgruppierung $\cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$ (zum Unterschiede von Ketonen mit der Gruppe $\cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{R}_2$) mit Ameisensäureestern bei Gegenwart von Natrium oder Natriumäthylat unter Bildung von Oxymethylenverbindungen reagieren, deren Entstehung sich zum Nachweis der mit dem Carbonyl verbundenen Methylengruppe eignet. Claisen's Ergebnisse lassen sich ohne Weiteres auf das Amidoketon anwenden³⁾. Tropinon nimmt einmal den Rest der Ameisensäure auf und bildet eine schön kristallisierende Oxymethylenverbindung, welche die charakteristische Eisenchloridreaction aufweist. Da diese Verbindung neutrale Reaction zeigt, ist wohl die Annahme gerechtfertigt, dass die saure Oxymethylenverbindung (ebenso wie das Carboxyl des Egonins) mit dem Amidorest eine salzartige Bindung eingeht, entsprechend der Formulierung:



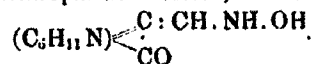
Aehnlich verbindet sich Tropinon mit Essigester unter Bildung von Acetyltropinon, einem basisch reagirenden Amidodiketon.

Das Oxymethylentropinon reagirt mit Hydroxylamin analog dem Oxymethylencampher unter Bildung einer Verbindung, von der es (wie bei dem Campherderivat) unentschieden ist, ob sie das Oxim des

¹⁾ Gazz. Chim. Ital. 29, I (1899), 408. ²⁾ Ann. d. Chem. 281, 306.

³⁾ Auch andere Amidoketone mit der Gruppe $\cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$ verhalten sich ebenso gegen Ameisensäureester, z. B. γ -Piperidone und *N*-Methylgranatonin.

wahren Formyltropinons oder, was wahrscheinlicher ist, das Hydroxylamid des Oxymethyltropinons darstellt, von der Formel:



Es sollte dieses in Form seines schönen Chlorhydrats isolirte sehr leicht veränderliche Hydroxylaminderivat zur Gewinnung von Cyanotropinon und Tropinoncarbonsäure dienen, für deren Darstellung wir aber einen zweckmässigeren Weg gefunden und vorgezogen haben.

Oxymethyltropinon, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2$.

Die Condensation von Tropinon mit Ameisensäureester lässt sich sowohl mit Hilfe metallischen Natriums wie auch von alkoholfreiem Natriumäthylat leicht, schon in der Kälte, bewirken und zwar verdient die letztere Methode, die bei der Gewinnung des Oxymethylencampners nach Bishop, Claisen und Sinclair nicht zum Ziele führt¹⁾, hier bei Weitem den Vorzug; wir wandten Aethylformiat und mit etwas gesteigerter Ausbeute Amylformiat an. Bei der Isolirung des Amidoketonderivates begegnet man erheblichen Schwierigkeiten, die auf der ungemainen Zersetzlichkeit, der Leichtlöslichkeit und dem gleichzeitig basischen wie sauren Charakter der Oxymethylenverbindung beruhen; es empfiehlt sich, selbst die Details des folgenden Verfahrens zu berücksichtigen, das auch bei den Oxymethylenverbindungen anderer Amidoketone anwendbar sein dürfte.

Man fügt unter sorgfältiger Vermeidung von Feuchtigkeit und unter Kühlung zur Lösung von 10 g Tropinon und etwa 10 g (berechnet sind nur 8.4 g) Amylformiat in 40 ccm Aether 5 g alkoholfreies Natriumäthylat in einer Portion. Bei eifrigem Schütteln tritt schon nach wenigen Minuten eine sehr lebhaft Reaction ein, welche die ganze Masse zu einem gelblich gefärbten, ziemlich festen Kuchen von Natriumsalz erstarren lässt. Dasselbe, allmählich einen dünneren Brei bildend, wird nach 12–16 Stdn. an der Pumpe rasch und scharf abgesaugt und mit getrocknetem Aether gewaschen. Dann nimmt man die hygroskopische Salzmasse mit absolutem Alkohol auf, versetzt die Lösung unter Kühlung mit wasserfreier, alkoholischer Salzsäure bis zur sauren Reaction und filtrirt vom abgeschiedenen Chlornatrium ab. Nun wird mit Hilfe von frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd die Salzsäure entfernt und, möglichst bald nach Beseitigung des Chlorsilbers, das in Lösung gegangene Silber, das sich unter Spiegelbildung abzuscheiden droht, durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die weingeistige Lösung des Oxymethyltropinons haben wir schliesslich unter vermindertem Druck bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet und den hinterbleibenden Syrup über Schwefelsäure aufbewahrt.

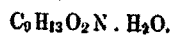
¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 328.

Binnen Kurzem erstarrt derselbe zu einer krystallinischen Masse, die mit etwas absolutem Alkohol angerührt und scharf abgepresst werden muss. Man erhält so 4–6 g der Oxymethylenverbindung, schwach gelblich gefärbt, in annähernd reinem Zustand und kann die Substanz am besten durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol vollkommen reinigen. Unverändert zurückgewonnen werden dabei 4 g Tropinon.

In Wasser löst sich das Oxymethyltropinon spielend leicht; in Alkohol ist es als Rohproduct leicht löslich, namentlich in der Wärme sehr leicht, dagegen lösen sich die compacten reinen Krystalle viel schwerer. In Holzgeist ist die Substanz sehr leicht löslich, in Aether unlöslich, in Chloroform, Aceton, Ligroin, Benzol und Essigester in der Kälte sehr schwer, in der Wärme etwas reichlicher löslich. Sie krystallisirt in farblosen, harten, zu Rosetten vereinigten, dreikantigen Lamellen und schmilzt, wenn völlig rein, bei 128–128.5°, kurz vorher erweichend, unter Zersetzung. Beim Aufbewahren an der Luft färben sich die Lösungen des Körpers bald sehr dunkel und auch die krystallisirte Oxymethylenverbindung verharzt bei längerem Liegen, selbst im verschlossenen Gefäss.

Der Analyse zu Folge, enthält die Verbindung 1 Mol. Wasser, das über Schwefelsäure im Vacuum nicht abgegeben wird und bei der Zersetzlichkeit der Substanz auch nicht durch Trocknen in der Wärme ausgetrieben werden kann.

0.2172 g Sbst.: 0.4636 g CO₂, 0.1610 g H₂O. — 0.1918 g Sbst.: 0.4100 g CO₂, 0.1414 g H₂O. — 0.1351 g Sbst.: 0.2907 g CO₂, 0.1030 g H₂O. — 0.1559 g Sbst.: 10.3 ccm N (721 mm, 12°). — 0.2245 g Sbst.: 14.7 ccm N (707 mm, 8°). — 0.1462 g Sbst.: 10.0 ccm N (710.5 mm, 9°).



Ber. C 58.37, H 8.11, N 7.57.

Gef. » 58.21, 58.29, 58.68, » 8.23, 8.19, 8.47, » 7.43, 7.36, 7.68.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult-Beckmann ergab bei 0.1886 (bezw. 0.1828) g Sbst. in 12.61 (bezw. 13.23) g Naphtalin eine Depression von 0.565° (bezw. 0.530°).

Ber. M 185. Gef. M 185 (bezw. 182).

Das Oxymethyltropinon giebt mit Eisenchlorid in wässriger und alkoholischer Lösung eine intensive, rothviolette Färbung, deren Auftreten durch Schwefelsäure gestört wird. Es reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. In wässriger Lösung reagirt die Verbindung auf Lakmus und Curcuma neutral; sie bildet leicht zersetzliche Salze mit Säuren, andererseits Alkalimetallsalze, verbindet sich aber nicht mit gefälltem Kupferhydroxyd¹⁾; dagegen nimmt die Lösung des Oxymethyltropinons Silberoxyd auf und scheidet dasselbe allmählich

¹⁾ Unter den gleichen Bedingungen bildet auch Regonin kein Kupfersalz.

unter Spiegelbildung in der Kälte, rasch beim Erhitzen, aus. Mit Goldchlorid entsteht eine gelbe, flockige Fällung, welche sehr leicht Metall abscheidet und nicht umkrystallisirt werden kann. Platinchlorid liefert braune Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung, die sich beim Umkrystallisiren in das platinchlorwasserstoffsäure Salz des Tropinons verwandeln. Ebenso leicht spaltet das Oxymethylen-tropinon Ameisensäure ab beim Digeriren mit Alkalilauge, beim Erwärmen mit Sodalösung oder mit Mineralsäuren, sowie mit alkoholischer Salzsäure, die sich folglich hier nicht zur Bereitung des Esters anwenden lässt. Aus dem gleichen Grunde erhielten wir auch bei der Einwirkung von Benzaldehyd und sehr verdünnter Natronlauge in der Kälte durch Eliminirung des Oxymethylenrestes das wohlcharakterisirte Dibenzaltropinon. Das bei der Darstellung des Oxymethylen-tropinons entstehende Natriumsalz liefert mit Benzoylchlorid in der Kälte eine Benzoylverbindung.

Mit Fällungsmitteln liefert die Oxymethylenverbindung folgende Niederschläge: mit Pikrinsäure und Phosphormolybdänsäure reichliche gelbe Ausscheidungen, mit Jodkaliumlösung braunen Niederschlag, mit Tannin flockige Fällung.

Das Pikrat des Oxymethylen-tropinons ist in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, heiss leicht löslich, namentlich in letzterem Solvens, woraus es in Flocken, die aus Büscheln mikroskopischer flacher Spiesse bestehen, krystallisirt; aus Wasser scheidet es sich in unsehr begrenzten Blättchen ab. Schmp. 177° (unter Zersetzung).

0.2006 g Sbst.: 0.3363 g CO₂. 0.0745 g H₂O. — 0.2158 g Sbst.: 0.3608 g CO₂. 0.0820 g H₂O. — 0.1716 g Sbst.: 22.0 ccm N (720 mm, 18°).

C₁₅H₁₆N₄O₉. Ber. C 45.45, H 4.04, N 14.14.
Gef. » 45.72, 45.59, » 4.13, 4.22, » 14.40.

Anilid des Oxymethylen-tropinons,
(C₈H₁₁NO):CH.NH(C₆H₅).

Das Oxymethylen-tropinon reagirt glatt mit Anilin unter Wasser-austritt beim Erwärmen in essigsaurer Lösung. Man fügt zu 1 g Oxymethylenverbindung 0.55 g Anilin, in Eisessig gelöst, und erwärmt einige Minuten im Wasserbad. Dann lässt sich das Reactionsproduct der mit Wasser verdünnten, alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Aether entziehen und als rasch krystallisirendes, fast farbloses Oel isoliren. Das Anilid ist in Methyl- und Aethyl-Alkohol in der Kälte ziemlich leicht, warm sehr leicht löslich, in Chloroform auch in der Kälte leicht, dagegen selbst warm sehr schwer löslich in Benzol, Ligroïn und Aether, sobald es einmal in krystallinischen Zustand umgewandelt ist. Aus Alkohol krystallisirt es hübsch in Büscheln farbloser, feiner Nadeln vom Schmp. 158°.

0.1558 g Sbst.: 0.4235 g CO₂, 0.1076 g H₂O. — 0.2001 g Sbst.: 0.5435 g CO₂, 0.1368 g H₂O. — 0.1824 g Sbst.: 20.2 ccm N (720 mm, 21°). — 0.2396 g Sbst.: 24.4 ccm N (766 mm, 20.5°).

C₁₅H₁₈N₂O. Ber. C 74.38, H 7.44, N 11.57.

Gef. » 74.49, 74.13, » 7.59, 7.67, » 11.93, 11.73.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult-Beckmann bewirkten 0.1638 g Sbst. in 12.07 g Phenol und 0.1725 g Sbst. in 11.89 g Naphtalin Erniedrigung von 0.440° bezw. 0.410°.

Ber. M 242. Gef. M 216 (in Phenol), 248 (in Naphtalin).

Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxymethyltropinon.

Bei der Behandlung des Oxymethylenketons mit freiem Hydroxylamin entsteht unter Wasseraustritt eine sehr veränderliche Verbindung von der Zusammensetzung C₉H₁₄N₂O₂, welche sich am besten in Form des schönen und beständigen Chlorhydrats isoliren lässt und vermuthlich das Hydroxylamid des Oxymethyltropinons darstellt, (C₉H₁₁NO:CH.NH.OH).

Wir digerirten die Oxymethylenverbindung mit der aus Hydroxylaminchlorhydrat und Natriummethylat bereiteten methylalkoholischen Lösung der molekularen Menge Hydroxylamin, fügten die berechnete Quantität alkoholischer Salzsäure hinzu und concentrirten dann die Flüssigkeit unter vermindertem Druck. Das sich ausscheidende Salz krystallisirte aus Alkohol, in welchem es in der Hitze leicht, schwer in der Kälte löslich ist, in farblosen, glänzenden Blättchen und meist viereckigen Täfelchen, die bei 239° unter Zersetzung schmelzen; in Wasser ist es spielend leicht löslich. Das Hydroxylaminderivat giebt mit Eisenchlorid beim Erhitzen dunkelgrüne Färbung; es reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung.

0.0951 g Sbst.: 0.1716 g CO₂, 0.0612 g H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 12.1 ccm N (718 mm, 18°). — 0.1194 g Sbst.: 0.0771 g AgCl.

C₉H₁₅N₂O₂Cl. Ber. C 49.43, H 6.87, N 12.81, Cl 16.25.

Gef. » 49.21, » 7.15, » 13.19, » 15.92.

Condensation von Tropinon mit Essigester.

Wenn man Natrium oder besser alkoholfreies Natriumäthylat auf ein Gemisch von Tropinon mit überschüssigem Essigsäureäthylester einwirken lässt, so erhält man in guter Ausbeute Acetyltropinon als ein leichtflüssiges, alkalisch reagirendes Oel, das mit den üblichen Lösungsmitteln mischbar ist und unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Es giebt mit Eisenchlorid eine intensive rothviolette Färbung und ist in Säuren wie auch in Alkalien unter Salzbildung löslich. Analysirt wurde das Acetyltropinon in Form seines fast unlöslichen Platindoppelsalzes, welches einen ziegelrothen, krystallinischen Niederschlag darstellt.

0.2389 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.0599 g Pt.

(C₁₀H₁₅NO₂.HCl)₂.PtCl₄. Ber. Pt 25.26. Gef. Pt 25.07.

Tropinonsemicarbazon.

Anhangsweise sei hier noch das Semicarbazon des Tropinons beschrieben, das wir gelegentlich zur Identifizierung des Ketons dargestellt haben; es unterscheidet sich von anderen Semicarbazonen durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser.

Die wässrige Lösung von 1 g Tropinon wird mit salzsaurem Semicarbazid (0.8 g) und Soda (0.38 g) versetzt, dann nach kurzem Stehen mit Ammoniumsulfat gesättigt und mit Chloroform öfters ausgeschüttelt. Beim Eindunsten der Chloroformlösung hinterbleibt das krystallinische Semicarbazon, das sich in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Holzgeist leicht in der Wärme, ziemlich schwer in der Kälte, in Chloroform ziemlich schwer, in Aether sehr schwer löst. Es krystallisiert aus alkoholischer Lösung in länglichen, sechsseitigen Tafelchen, welche unscharf bei 212–213° schmelzen.

0.1537 g Sbst.: 0.3082 g CO₂, 0.1154 g H₂O. — 0.1210 g Sbst.: 30.7 ccm N (722 mm, 14°).

C₉H₁₆N₄O. Ber. C 55.10, H 8.16, N 28.47.

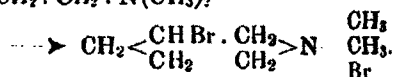
Gef. » 54.69, » 8.34, » 28.34.

47. Richard Willstätter: Ueber die Reaction des Dimethylpiperidins mit Halogenen.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 20. Januar.)

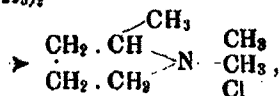
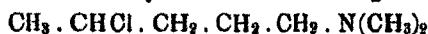
Mit dem Verhalten von Dimethylpiperidin gegen Halogene haben sich schon vor einer Reihe von Jahren A. Ladenburg und G. Merling beschäftigt; Ladenburg¹⁾ beschrieb das Jodür der Base und Merling²⁾ untersuchte die Einwirkung von Brom, wobei er in untergeordneter Menge das bromwasserstoffsäure Salz eines Dibromids, als Hauptproduct aber das Ammoniumbromid einer bromhaltigen Base auffand. Für diese merkwürdige Reaction gab W. Roser³⁾ eine im Princip richtige Erklärung, welche Merling experimentell bestätigte: Dimethylpiperidin addirt zwei Atome Brom und das Dibromid lagert sich nach Roser's Annahme um in Monobromdimethylpiperidinammoniumbromid, entsprechend den Formeln:



¹⁾ Diese Berichte 14, 1344; Ann. d. Chem. 247, 58.

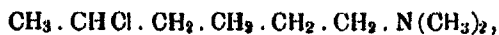
²⁾ Diese Berichte 17, 2139; 19, 2628. ³⁾ Diese Berichte 19, 1601.

Als später Merling¹⁾ in seiner bewunderungswürdigen Arbeit: »Ueber das Verhalten des Dimethylpiperidins und verwandter Basen gegen Chlorwasserstoff«, beobachtete, dass die Chlorwasserstoffadditionsproducte von Dimethylpiperidin und einigen ähnlichen, ungesättigten Basen leicht in Pyrrolidinderivate übergehen, nach dem Schema:



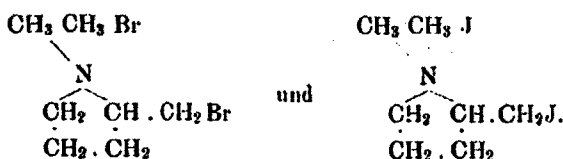
da liess er die Frage offen, ob auch bei der Addition von Halogenen Abkömmlinge des Pyrrolidins oder im Einklang mit der älteren Annahme Piperidinderivate entstehen.

Nun geben die Untersuchungen über die Einwirkung von Salzsäure auf diese ungesättigten Basen keinen Anhaltspunkt für die Entscheidung, ob eine überwiegende Tendenz zur Bildung des Pyrrolidin- oder des Piperidin-Ringes besteht. Aus dem Dimethylpiperidin entsteht eben eine Pyrrolidinverbindung, weil in seinem Chlorwasserstoffadditionsproduct das Halogen an das vierte Kohlenstoffatom (vom Stickstoff aus) gebunden ist und andererseits liefert das Dimethyl- α -pipercolin (oder Pentallylcarbindimethylamin) bei der nämlichen Reaction ein Piperidinderivat, weil in dem Zwischenproduct eine ϵ -halogenirte Base vorliegt:

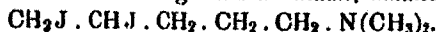


ein Analogon des Gabriel'schen²⁾ Chloramylamins.

Die primär entstehenden Halogenadditionsproducte des Dimethylpiperidins enthalten Halogen am vierten und fünften Kohlenstoffatom; es besteht daher die Möglichkeit ebenso für die Schliessung des fünf- wie des sechs-gliedrigen Ringes. Es hat sich nun gezeigt, dass die Bildung der Pyrrolidinderivate bevorzugt wird und dass den Umwandlungsproducten der ungesättigten Base folgende Constitution zukommt:



Dem Jodür des Dimethylpiperidins hat Ladenburg die Formel einer tertiären Base zugeschrieben³⁾, welche das Halogen an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden enthält, nämlich:



¹⁾ Ann. d. Chem. 264, 310.

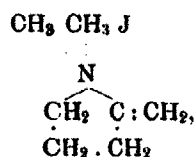
²⁾ Diese Berichte 25, 415.

³⁾ Ann. d. Chem. 247, 91.

Dieser Auffassung widersprechen indessen schon die physikalischen Eigenschaften, die Löslichkeitsverhältnisse und die neutrale Reaction des Körpers; ferner lässt sich derselbe ohne Aenderung der Eigenschaften und des Jodgehalts aus concentrirter Jodwasserstoffsäure umkrystallisiren, andererseits mit Aetzkali aus wässriger Lösung ausfällen; das Jodür ist also ein Ammoniumsalz. Die beiden Halogenatome sind ganz verschiedenartig gebunden; das eine Atom wird, wie schon Ladenburg angab, beim Digeriren mit Chlorsilber durch Chlor ersetzt, das andere hingegen lässt sich leicht in Form von Jodwasserstoff beim Erwärmen mit Aetzkalken abspalten. Endlich entsteht aus dem Jodür beim Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd, indem beide Halogenatome austreten, die Lösung eines Ammoniumoxydhydrats, welche erst bei der Destillation eine unlösliche, tertiäre Base, Ladenburg's Dimethylpiperidein, liefert.

Dieses Ammoniumjodid und das Bromammoniumsalz von Merling sind ganz analog constituirt.

Beide kann man leicht in das nämliche ungesättigte Ammoniumjodid von folgender Constitution:



überführen, eine wohlcharakterisirte Substanz, und in das entsprechende Chlorid, das zur Identificirung gut geeignete platin- und goldchlorwasserstoffsäure Salze liefert; diese ungesättigten Ammoniumsalze entstehen sowohl beim Neutralisiren der mit Silberoxyd aus dem Bromid und Jodid gebildeten Oxyhydratlösungen, wie auch direct bei der Einwirkung von Alkalien¹⁾.

Nur ein bemerkenswerther Unterschied zeigt sich bei der Einwirkung der beiden Halogene auf Dimethylpiperidin: Allein bei der Addition von Brom gelingt es, das Zwischenproduct der Reaction zu fassen, das Dibromamyl dimethylamin:

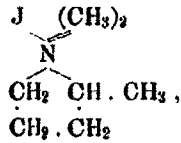


Das Hydrobromid desselben erhielt Merling bei der Bromirung in Schwefelkohlenstoff als Nebenproduct; ausschliesslich entsteht es, wenn man in bromwasserstoffsaurer Lösung Brom addirt; wird die Lösung alkalisch gemacht, so fällt, wie schon Merling beobachtete,

¹⁾ Auffällig erscheint es, wie leicht das primär gebundene Halogenatom unter Entstehung einer Doppelbindung austritt; es gelingt nicht, es durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen.

die gebromte Base als alkalisch reagirendes, ätherlösliches, schweres Oel aus, das spielend leicht die Umwandlung in das neutral reagirende, ätherunlösliche Salz erleidet. Dagegen gewann ich das Letztere direct und quantitativ bei der Einwirkung von Brom unter denjenigen Bedingungen, die auch für die Bereitung des Jodürs geeignet sind.

Die Constitution der halogenirten Ammoniumsalze habe ich durch Reduction beider zum Dimethyl- α -methylpyrrolidinammoniumjodid,



feststellen können. Aber es ergaben sich bei diesem Process unerwartete Schwierigkeiten. Die üblichen Reductionsmittel, beispielsweise sogar Zinkstaub und Wasser, wirken zwar leicht ein, öffnen aber auffälliger Weise den Pyrrolidinring. Und die durch Alkalien erzeugten ungesättigten Ammoniumsalze leisten der Hydrirung Widerstand, so geht z. B. das Dimethyl- α -methylenpyrrolidinammoniumjodid bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure nur in ein isomeres, ungesättigtes Jodid, wahrscheinlich in Folge Wanderns der Doppelbindung, über. Jodwasserstoffsäure und Phosphor bewirken zwar bei 200° die gewünschte Reduction, allein diese Reaction erlaubt keine zuverlässige Folgerung. Während aber Kochen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor gar keine Veränderung bewirkt, liess sich die Reduction zum Jodmethylat des *N*, α -Dimethylpyrrolidins vollkommen glatt und quantitativ mit Hilfe von Zinkstaub und concentrirter Jodwasserstoffsäure bei niedriger Temperatur ausführen. Das Reductionsproduct entsprach völlig den ausführlichen, genauen Angaben von Merling¹⁾, sowie von G. Fenner und J. Tafel²⁾, und wurde auch identificirt mit einem nach Merling's Methode dargestellten Vergleichspräparat.

Endlich habe ich das Jodmethylat in das Chlorid umgewandelt und aus Letzterem durch trockne Destillation das *N*-Methyl- α -methylpyrrolidin erhalten.

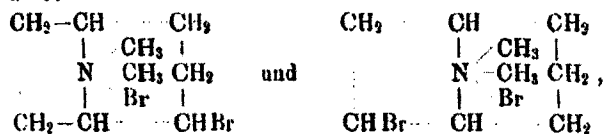
Auch ähnliche³⁾ Verbindungen, die durch die üblichen Reductionsmittel Aufspaltung erleiden, konnte ich mit Hilfe der nämlichen Re-

¹⁾ Ann. d. Chem. 264, 318.

²⁾ Diese Berichte 31, 916.

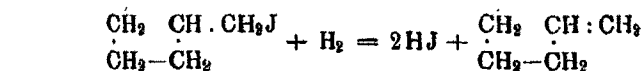
³⁾ Auch in manchen anderen Fällen scheint diese Reductionsmethode vortreffliche Dienste zu leisten, z. B. da, wo die Abspaltung von Halogenwasserstoff vermieden werden soll.

ductionsmethode glatt reduciren, z. B. folgende Verbindungen der Tropicgruppe:



Monobromtropanbrommethylate, über die in einer späteren Arbeit berichtet werden soll.

Sehr merkwürdig erscheint die Aufspaltung, welche das Jodammoniumjodid und die entsprechende Bromverbindung bei der Einwirkung der meisten Reductionsmittel in saurer, alkalischer und neutraler Lösung erleiden, z. B. beim Behandeln mit Natriumamalgam, Zinn und Salzsäure, ja sogar schon mit Zinkstaub und Wasser. Es hat sich gezeigt, dass dabei ungemein leicht und in theoretischer Ausbeute Dimethylpiperidin zurückgebildet wird, nach der Gleichung:



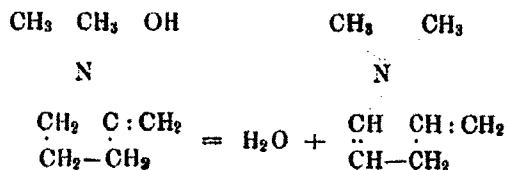
Bei dem Jodür des Dimethylpiperidins könnte diese Reaction auf den ersten Blick für die Formel Ladenburg's sprechen, wenn nicht durch das Verhalten gegen Zinkstaub und Jodwasserstoff die Constitution dieser Pyrrolidiniumverbindungen unzweideutig klargelegt würde; immerhin sei noch hervorgehoben, dass das ungesättigte Jodid, in welches Alkalien das jodirte Ammoniumsalz umwandeln, beim Behandeln mit Reductionsmitteln nicht ebenfalls Dimethylpiperidin liefert, sondern intact bleibt.

Bei der beschriebenen Entstehung des Dimethylpiperidins handelt es sich übrigens um eine allgemeinere Reaction; ganz analog lassen sich nämlich die angeführten Tropanderivate zu ungesättigten Basen der Cycloheptanreihe aufspalten. Mithin verhalten sich bei der Reduction die Halogenatome in diesen halogenirten Ammoniumsalzen genau ebenso wie diejenigen in den Halogenadditionsproducten der Olofine; sie treten gleichzeitig ohne Ersatz durch Wasserstoff aus, indem der Ring aufgespalten und aus dem Ammoniumsalz eine ungesättigte tertiäre Base gebildet wird.

Aus dem Jodür des Dimethylpiperidins hat Ladenburg durch Bearbeitung mit Silberoxyd eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Base, das Dimethylpiperidein, erhalten; dabei wurde irthümlich angenommen¹⁾, dass die bei der Einwirkung von Silberoxyd auf das

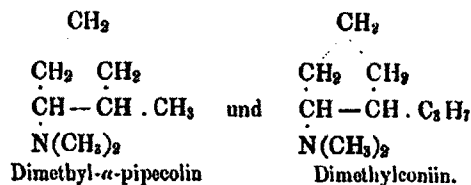
¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 59.

Jodür entstehende wässrige Lösung das Dimethylpiperidein enthalte und mit Säuren die Salze der Base liefert. Das, übrigens in Wasser fast unlösliche, Dimethylpiperidein entsteht erst bei der Destillation des durch das Silberoxyd gebildeten Ammoniumoxydhydrats gemäss folgender Formulirung ¹⁾:



und die Salze des Ammoniumhydroxyds sind ganz verschieden von denen des Dimethylpiperideins.

Hinsichtlich der Entstehung und ihres Verhaltens, z. B. gegen Jod, sind dem Dimethylpiperidin die Basen analog, welche bei der erschöpfenden Methylierung von Pipecolin und Coniin entstehen. Nun hat Ladenburg ²⁾ in einer neueren Arbeit mit M. Mugdan und O. Brzostoviez vor fünf Jahren das Dimethylconiin und Dimethylpipecolin in optisch activem Zustand erhalten und daraus gefolgert, dass diese Basen keine wahren Analoga des Dimethylpiperidins, keine ungesättigten aliphatischen Amine seien. Ladenburg giebt mit einigem Vorbehalt folgenden Formeln den Vorzug:



Indessen spricht doch entschieden gegen diese Auffassung die Anlagerung von Salzsäure und die spielend leicht stattfindende Addition von Jod, überdies auch in unzweideutiger Weise das Verhalten gegen Kaliumpermanganat, welches ich geprüft habe. Es zeigte sich, dass genau ebenso wie Dimethylpiperidin auch Dimethylpipecolin und Dimethylconiin in schwefelsaurer Lösung gegen Kaliumpermanganat völlig unbeständig sind, während zwei zum Vergleich bereitete gesättigte carbocyclische Basen, nämlich Aminocyclopentan von J. Wislicenus ³⁾ und Aminocycloheptan von W. Markownikoff ⁴⁾ als permanganatbeständig im Sinne der von Baeyer'schen Reaction befunden wurden.

¹⁾ Der Ort der Doppelbindungen im Dimethylpiperidein ist unbestimmt.

²⁾ Ann. d. Chem. 279, 344.

³⁾ Ann. d. Chem. 275, 325.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. 49, 423.

Experimenteller Theil.

Jodid und Bromid des Dimethylpiperidins¹⁾.

Die Darstellung des Jodids erfolgte mit geringen Abänderungen nach Ladenburg's²⁾ Angaben. Ich vermied die Bildung von Perjodid und erhielt beinahe theoretische Ausbeute, als ich z. B. zur Mischung von 30 g Dimethylpiperidin mit 120 g Alkohol unter Eiskühlung und Rühren mit der Turbine die alkoholische Lösung von 67 g Jod in der fünffachen Menge Alkohol langsam eintropfen liess. Aus Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure umkrystallisirt, bildet das α -Jodmethyldimethylpyrrolidinammoniumjodid krystallwasserfreie, schneeweisse, lange Prismen, die bei 211—212° unter Zersetzung schmelzen. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht, in siedendem Alkohol recht schwer löslich; aus Letzterem krystallisirt es in kleinen, sechsseitigen Täfelchen.

Das Jodid ist in Aether unlöslich und reagirt in wässriger Lösung neutral. Es ist offenbar ein Ammoniumsalz, denn es krystallisirt unverändert aus concentrirter Jodwasserstoffsäure, in welcher es bei Siedetemperatur reichlich, in der Kälte schwer löslich ist.

0.2717 g Sbst. (aus JH krystallisirt): 0.3483 g AgJ.

$C_7H_{15}NJ_2$. Ber. J 69.15. Gef. J 69.26.

Es wird auch durch kalte concentrirte Natronlauge unverändert aus wässriger Lösung abgeschieden; für die Analyse war es erforderlich, die Fällung rasch zu isoliren und reichlich mit Wasser, sowie mit Alkohol auszuwaschen.

0.2009 g Sbst.: 0.2559 g AgJ.

$C_7H_{15}NJ_2$. Ber. J 69.15. Gef. J 68.82.

Das Bromid des Dimethylpiperidins gewinnt man vortheilhafter als nach der Vorschrift von Merling³⁾, indem man 20 g Dimethylpiperidin mit 200 ccm Chloroform mischt und unter sorgfältiger Kühlung und Umrühren die Lösung von 28.4 g Brom in 284 ccm Chloroform tropfenweise einfließen lässt. (Ausbeute 46 g.)

Während bei dieser Methode unmittelbar das Ammoniumbromid sich ausscheidet, beobachtet man die verschiedenen Phasen der Reaction,

¹⁾ Der Name »Dimethylpiperidin« rührt bekanntlich davon her, dass A. W. Hofmann die Base als ein Homologes des Piperidins betrachtete; weiterhin hat sich die nämliche, sehr ungeeignete Bezeichnungsweise für die zahlreichen Producte erschöpfender Methylierung von Pyrrolidinen, Piperidinen und vielen Alkaloiden eingebürgert. Es wäre sehr zweckmässig, für das Dimethylpiperidin und die analogen, durch Ringsprengung entstehenden, ungesättigten Amine eine neue Bezeichnung einzuführen, durch welche diese Basen von ihren cyclischen Isomeren unterschieden würden, deren Namen sie unrechtmässig entlehnt haben.

²⁾ Ann. d. Chem. 247, 58.

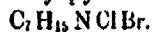
³⁾ Diese Berichte 17, 2139.

wenn man auf folgendem Wege das Brom addirt: bromwasserstoffsaures Dimethylpiperidin wird in Wasser gelöst und die berechnete Menge Brom, mit Eisessig verdünnt, unter Kühlung eingetropft; zum grössten Theil wird das Halogen sofort unter Entfärbung aufgenommen. Wenn man dann die Lösung unter Vermeidung jeglicher Erwärmung mit Natronlauge alkalisch macht, so fällt ein schweres, basisch reagirendes, farbloses Oel aus, welches sich in Aether löst und damit rasch extrahirt wird. Wie bereits Mörling gezeigt hat, stellt dieses Oel das wahre Bromid des Dimethylpiperidins dar; es erleidet die Umwandlung in das Ammoniumbromid langsam schon beim Aufbewahren in ätherischer Lösung, schnell und oft mit explosionsartiger Heftigkeit beim Eindampfen der ätherischen Lösung auf dem Wasserbad, am glattesten beim gelinden Erwärmen mit Alkohol nach vorsichtigem Verjagen des Aethers. Nach dieser Methode erzielte ich Ausbeuten von 55–60 pCt. der Theorie.

Zur Reinigung wird der Körper aus Weingeist umkrystallisirt; er scheidet sich in länglichen, vierseitigen, meist trapezförmigen Täfelchen und kurzen Prismen aus, die bei ca. 232° unter heftiger Gasentbindung schmelzen.

Erbitzt man das Bromid oder Jodid mit Zinkstaub zur beginnenden Zersetzung, so färben die auftretenden Dämpfe den salzsäuregetränkten Fichtenspahn intensiv roth.

α -Brommethyl-*N*-dimethylpyrrolidinammoniumchlorid.

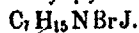


Die beiden Bromatome des aus Dimethylpiperidin gebildeten Ammoniumbromids sind ungleichartig gebunden; bei der Einwirkung feuchten Chlorsilbers wird das eine durch Chlor ersetzt und es entsteht ein in Wasser sehr leicht, in siedendem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich schwer lösliches Ammoniumchlorid, das man durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Sprit in schönen, farblosen, glänzenden Prismen und länglichen, sechsseitigen Täfelchen vom Schmelz- und Zersetzungs-Punkt 224–225° gewinnt; es ist krystallwasserfrei.

0.2254 g Sbst.: 0.3248 g AgCl + AgBr.

$C_7H_{15}NClBr$. Ber. Br + Cl 50.49. Gef. Br + Cl 50.20.

α -Brommethyl-*N*-dimethylpyrrolidinammoniumjodid.



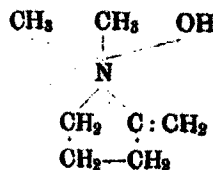
Wenn man zur concentrirten Lösung des Bromids die molekulare Menge Jodkalium hinzufügt, so scheidet sich das Jodmethylat des Bromdimethylpyrrolidins in Krystallnadeln ab; aus wenig siedendem Wasser krystallisirt es in viereckigen Tafeln, die unter Aufschäumen bei 218–219° schmelzen; in siedendem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich.

0.2020 g Sbst.: 0.2650 g AgBr + AgJ.

$C_7H_{15}NBrJ$. Ber. Br + J 64.61. Gef. Br + J 64.21.

Salze des α -Methylen-*N*-dimethylpyrrolidinammoniumhydroxyds, $C_7H_{15}N(CH_3)_2OH$.

Beim Erwärmen mit Alkalilauge verlieren Bromid und Jodid des Dimethylpyrrolidins ein Molekül Halogenwasserstoff und gehen in die Salze des folgenden ungesättigten Ammoniumhydroxyds,



über, die sich auch durch Digeriren mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd und Neutralisiren der Hydroxydlösung mittels der Halogenwasserstoffsäuren bereiten lassen. Von Wichtigkeit war es, festzustellen, dass Bromid und Jodid die nämlichen ungesättigten Verbindungen liefern, was namentlich durch den Vergleich des auf verschiedenen Wegen erhaltenen, charakteristischen Jodids, $C_7H_{14}NJ$, und der Gold- und Platin-Doppelsalze aus dem entsprechenden Chlorid gelang.

10 g Jodid, $C_7H_{14}NJ_2$, habe ich mit 80 g 25-procentiger Natronlauge fünf Minuten lang gekocht; dabei wandelt es sich in ein stark lichtbrechendes, schweres, farbloses Oel um, das beim Erkalten schön krystallinisch erstarrt. Zur Isolirung wird dasselbe noch in flüssigem Zustand im Scheidetrichter abgehoben oder es wird mit einer grossen Menge stark abgekühlten Chloroforms extrahirt; dabei beobachtet man, dass eine ganz geringe Quantität Chloroform die Verflüssigung des bereits krystallisirten Jodids bewirkt. Bei der Darstellung desselben aus dem Bromid bedarf es nur des Zusatzes von Jodkalium zur alkalischen Flüssigkeit.

Das ungesättigte Jodid löst sich spielend in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem, schwer in kaltem Alkohol; es krystallisirt aus alkoholischer Lösung in langen, durchsichtigen Prismen und in seidenglänzenden Nadeln und schmilzt bei 196° unter Zersetzung. Charakteristisch ist sein Verhalten gegen Chloroform; es löst sich leicht in der Kälte (besonders bei $0-10^\circ$), sehr schwer in der Wärme und wird schon bei Handwärme aus der kalt gesättigten Lösung als schweres Oel abgeschieden, in welchem wohl ein Chloroformadditionsproduct vorliegt.

I. Aus dem Jodid $C_7H_{14}NJ_2$. 0.1863 g Sbst. (über H_2SO_4 getrocknet): 0.1818 g AgJ. II. Aus dem Bromid $C_7H_{14}NBr_2$. 0.2558 g Sbst. (über H_2SO_4 getrocknet): 0.2506 g AgJ.

$C_7H_{14}NJ$. Ber. J 58.09. Gef. J. I. 52.72, II. 52.93.

Das Bromid, $C_7H_{14}NBr$, ist in kaltem Chloroform leicht löslich und scheidet sich beim Erwärmen der Lösung in feinen Krystallnadelchen aus; es ist hygroskopisch; das Chlorid ist sehr zerfließlich.

Das Platindoppelsalz des Chlorids, $C_7H_{14}NCl$, ist in Wasser leicht löslich; aus sehr concentrirter Lösung abgeschieden, wurde es aus Wasser umkrystallisirt. Es bildet orangerothe, derbe, tafelförmige Krystalle von vorwiegend prismatischem Habitus mit pyramidalen Endflächen, bei raschem Krystallisiren auf dem Objectträger Täfelchen von sechseckigem Umriss. Es erleidet bei ca. 210° allmähliche Zersetzung ohne bestimmten Schmelzpunkt.

I. Aus $C_7H_{15}NJ_2$ dargestellt. 0.1592 g Sbst. (lufttrocken): 0.0492 g Pt.
II. Aus $C_7H_{15}NBr_2$ dargestellt. 0.1634 g Sbst. (lufttrocken): 0.0502 g Pt.
($C_7H_{14}NCl$)₂PtCl₄. Ber. Pt 30.84. Gef. Pt I. 30.90, II. 30.72.

Das Golddoppelsalz ist schwer löslich und bildet einen citronengelben, krystallinischen Niederschlag, nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser goldgelbe, mikroskopische Prismen und längliche, sechseitige Blättchen; aus siedendem Alkohol scheidet es sich in schönen, langen Nadeln aus. Schmilzt unter Zersetzung bei $226-227^\circ$.

I. Dargestellt aus dem Jodid. 0.1943 g Sbst. (über H_2SO_4 getrocknet): 0.0850 g Au. II. Dargestellt aus dem Bromid. 0.1997 g Sbst. (lufttrocken): 0.0867 g Au.

$C_7H_{14}NAuCl_4$. Ber. Au 43.72. Gef. Au I. 43.77, II. 43.42.

Mit Rücksicht auf Ladenburg's Annahme, dass dieses Gold- und das zuvor erwähnte Platin-Doppelsalze Salze des Dimethylpiperideins seien, habe ich letztere Base zum Vergleich bereitet; sie entsteht erst bei der Destillation des durch Behandeln von $C_7H_{15}NJ_2$ und $C_7H_{15}NBr_2$ mit Silberoxyd gewonnenen Ammoniumoxydhydrats, offenbar genau ebenso unter Sprengung des Pyrrolidinringes wie sich das Dimethylpiperidin durch Aufspaltung des Piperidinkerns bildet. Die Salze des Dimethylpiperideins zeigen ganz andere Eigenschaften; das schwer lösliche Goldsalz ist eine sehr leicht unter Metallabscheidung sich zersetzende ölige Substanz, und auch das platinchlorwasserstoffsäure Salz, das leicht löslich ist, wurde bei vorsichtiger Concentration seiner wässrigen Lösung nur in öligem Zustand erhalten.

Dimethyl- α -Methylpyrrolidin ammoniumjodid, $C_7H_{16}NJ$.

In dem Jodür des Dimethylpiperidins lässt sich das an Kohlenstoff gebundene Jodatome mit Hilfe von Zinkstaub und concentrirter Jodwasserstoffsäure glatt durch Wasserstoff ersetzen; man erhält auf diese Weise so gut wie quantitativ das Jodmethylat des *N*-Methyl- α -Methylpyrrolidins, welches bereits von G. Merling¹⁾ sowie von

¹⁾ Ann. d. Chem. 264, 318.

G. Fenner und J. Tafel¹⁾ beschrieben wurde und augenfällige Unterschiede vom Jodmethylat des *N*-Methylpiperidins aufweist.

20 g Jodid des Dimethylpiperidins übergiesst man mit 160 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.7 und trägt unter Kühlung mit Eis-Kochsalz und unter Umrühren mit der Turbine im Verlaufe einer Stunde 20 g Zinkstaub in kleinen Portionen in die Flüssigkeit ein, mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht über 0° steigt. Das Jodid löst sich allmählich in der farblos werdenden Säure auf, während der Zinkstaub rubig und langsam einwirkt; ich liess mit demselben die Flüssigkeit über Nacht in der noch mehrerer Stunden wirksamen Kältemischung stehen und befreite dann die Lösung vom übrig gebliebenen Zinkschwamm. Dieselbe wurde auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand ohne Rücksicht auf die entstehende ölige Ausscheidung mit etwas Wasser aufgenommen und mit concentrirter Natronlauge versetzt. Es tritt nur ein ganz schwacher basischer Geruch auf und es scheidet sich das gebildete Ammoniumjodid ölig ab, das in der Hauptmenge im Scheidetrichter abgelassen wird und dessen letzte Antheile man mit viel Chloroform extrahirt.

Das bald krystallinisch erstarrende Jodmethylat löst sich in Wasser sehr leicht und auch (zum Unterschied vom Dimethylpiperidinammoniumjodid) in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur recht leicht, dagegen viel schwerer bei 0° und noch niedrigerer Temperatur. Es lässt sich daher aus Alkohol bei starker Abkühlung, wie auch durch Einstellen in eine Aetheratmosphäre gut umkrystallisiren; es bildet kleine, glänzende, farblose, am Licht gelblich werdende, reguläre Krystalle, namentlich Octaëder. In kaltem Chloroform ist es beträchtlich löslich, in warmem viel schwerer. — Es schmilzt nicht bis 300°.

0.1719 g Sbst.: 0.1670 g AgJ. — 0.2187 g Sbst.: 0.2129 g AgJ.

$C_7H_{16}NJ$. Ber. J 52.62. Gef. J 52.49, 52.60.

Die Wiederholung des Reductionsversuches mit dem Bromid führte zum nämlichen Ergebniss.

Das dem Ammoniumjodid entsprechende Sulfat, von welchem man eine Probe rasch durch Behandeln mit Silberoxyd und Versetzen mit Schwefelsäure erhält, ist gegen Kaliumpermanganat in kalter, verdünnter Lösung beständig. Erhitzt man eine Probe des Jodmethylats zur beginnenden Zersetzung, so zeigen die Dämpfe die Fichtenspahnreaction der Pyrrole; das Gleiche gilt für das oben erwähnte, ungesättigte Jodid, $C_7H_{14}NJ$, aber keineswegs für das Dimethylpiperidinammoniumjodid.

Erhitzt man das Jodid des Dimethylpiperidins mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.7) und rothem Phosphor einige Zeit am Rückflusskühler, so wird es nicht angegriffen und wieder unverändert

¹⁾ Diese Berichte 31, 906.

ausgeschieden; dagegen erfolgt beim Erhitzen im Einschlusrohr auf 200° Reduction und es entsteht ebenfalls, wie durch Umwandlung in das Platindoppelsalz des Chlorids nachgewiesen wurde, das Dimethyl- α -Methylpyrrolidinammoniumjodid, allerdings in weniger reinem Zustand; als Nebenproduct tritt in untergeordneter Menge eine Base auf.

Das mit Zinkstaub-Jodwasserstoff gewonnene α -Methyldimethylpyrrolidiniumjodid habe ich durch Digeriren mit Chlorsilber in das zerfließliche Chlorid umgewandelt, um dieses in das gut charakterisirte platin- und gold-chlorwasserstoffsäure Salz und andertheils in *N*-Methyl- α -methylpyrrolidin überzuführen. Vergleichspräparate für alle diese Substanzen habe ich nach G. Merling's Methode vermittelt der Addition von Salzsäure an Dimethylpiperidin gewonnen und damit die Identität sicher bestätigt.

Dimethyl- α -methylpyrrolidinammonium-Platinchlorid schied sich aus mässig concentrirter Lösung langsam in kleinen, glänzenden, scharf ausgebildeten, orangeröthen Krystallen ab, welche sich in kaltem Wasser viel schwerer als in warmem lösten und daraus umkrystallisirt wurden. Das Salz bildet reguläre Krystalle, namentlich Combinationen von Würfel und Octaëder, daneben reine Octaëder; Hr. Prof. Dr. P. Groth hatte die Güte, diese Feststellung zu bestätigen, welche mit den Angaben von Fenner und Tafel übereinstimmt. Das Platindoppelsalz löste sich bei 20° in 27.5 Theilen $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure, bei Siedetemperatur in 6.5 Theilen. (Nach Fenner und Tafel: 1:30 bezw. 1:6.) Bei raschem Erhitzen schmolz es bei 254° unter lebhafter Zersetzung, deren Beginn aber schon früher durch Dunkelfärbung kenntlich wird. (Nach Fenner und Tafel gegen 240° Verfärbung, bei 255° Gasentwicklung.) Das Salz ist frei von Krystallwasser.

0.1293 g Sbst.: 0.0392 g Pt.

($C_7H_{16}N_2$)₂PtCl₆. Ber. Pt 30.63. Gef. Pt 30.32.

Dimethyl- α -methylpyrrolidinammonium-Goldchlorid fiel rasch als dichtflockiger, eigelber Niederschlag aus und wurde theils durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, wobei es in langen, dünnen, goldgelben Nadeln sich abschied, theils durch Auflösen in Aceton (darin schon kalt sehr leicht löslich) und Ausspritzen mit Wasser, wodurch es in Flocken, die aus mikroskopischen Nadelchen bestanden, erhalten wurde. Das Goldsalz löste sich in 72 Theilen siedender $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure (nach Fenner und Tafel etwa 60 Theile), die auf 20° abgekühlte Lösung enthielt noch 1 Theil Salz : 191 Theilen $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure. Das Golddoppelsalz zersetzte sich, rasch erhitzt, bei 288—289° unter Aufschäumen (Fenner und Tafel 290°).

0.2616 g Sbst. (lufttrocken): 0.1138 g Au.

$C_7H_{16}NAuCl_4$. Ber. Au 43.51. Gef. Au 43.50.

Das *N*-Methyl- α -methylpyrrolidin habe ich aus dem anhaltend bei 140° getrockneten, hygroskopischen Chlormethylat durch Destillation bereitet, um durch den Vergleich mit dem *N*-Methylpiperidin endgültig festzustellen, dass die Halogenadditionsproducte des Dimethylpiperidins Pyrrolidinderivate sind. Während Methylpiperidin bei 106–107° siedet, destillierte meine Base als ein piperidinartig riechendes, mit Wasser mischbares Oel vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen 96 und 97°. (Sdp. des Methyl- α -methylpyrrolidins nach Merling 96–97°, Fenner und Tafel 96–96.5°, Ladenburg, Mugdan und Brzostowicz¹⁾ 98–101°, R. Hielscher²⁾ 87–88.5°.)

Zur Analyse führte ich die Pyrrolidinbase in ihr platinchlorwasserstoffsaurer Salz über, das in orangerothern, breiten Spiessen und Prismen vom Schmp. 223–224° (unter Zersetzung) krystallisierte. (Nach Merling gegen 225°.)

0.1952 g Sbst.: 0.0623 g Pt.

(C₆H₁₃N.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 32.05. Gef. Pt 31.92.

Bildung von Dimethylpiperidin aus den Halogenadditionsproducten.

20 g Ammoniumbromid wurden in 100 ccm Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschütteln mehrere Stunden lang mit einem Ueberschuss von Zinkstaub digerirt; dann lässt sich beim Versetzen mit Alkali schon die Bildung einer sehr beträchtlichen Menge Base constatiren. Um die Reduction quantitativ verlaufen zu lassen, erwärmt man noch eine Stunde auf dem Wasserbad; nach dem Abfiltriren vom Zinkschlamm schied sich beim Sättigen mit Aetznatron die entstandene Base als heftig riechendes, farbloses Oel ab; sie wurde abgehoben und mit Baryumoxyd getrocknet. Die Ausbeute betrug 8 g, d. i. fast die berechnete Menge. Die in Wasser schwer lösliche Base, von der eine Probe in kalter, schwefelsaurer Lösung Permanganat momentan entfärbte, zeigte den Sdp. 118° (corr.) sowie alle übrigen charakteristischen Merkmale und die Zusammensetzung des Dimethylpiperidins.

0.2487 g Sbst.: 0.6756 g CO₂, 0.2982 g H₂O.

C₇H₁₅N. Ber. C 74.21, H 13.38.

Gef. » 74.09, » 13.10.

Das Jodid des Dimethylpiperidins zeigt das nämliche Verhalten gegen Zinkstaub (oder Aluminiumpulver) und Wasser; auch beim Erwärmen mit Zinkgranalien und verdünnter Schwefelsäure oder auch mit Natriumamalgam liess sich die so gut wie quantitative Abspaltung der Base beobachten. Endlich überzeugte ich mich davon, dass noch

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 353.

²⁾ Diss. Berichte 81, 280.

eine Reihe anderer Reducionsmittel, z. B. Zinn und Salzsäure, auf das Jodid und das Bromid im gleichen Sinne einwirken.

Um zu erkennen, ob das so entstandene Dimethylpiperidin völlig identisch ist mit dem Product der erschöpfenden Methylierung des Piperidins, insbesondere ob in dem Reducionsproduct nicht etwa die Doppelbindung einen anderen Ort einnimmt, bot sich das sicherste Mittel in der Rückumwandlung in die Ausgangssubstanzen, in der Addition von Brom und Jod. Sowohl die bei der Reducion des Jodids, wie die aus dem Bromid entstandene Base addirte Brom und Jod unter Bildung des alten α -Brommethyldimethylpyrrolidinammoniumbromids (Zers.-P. 232°) und der entsprechenden Jodverbindung (Zers.-P. 211—212°).

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf α -Methyldimethylpyrrolidinammoniumjodid.

Das im Vorausgehenden beschriebene, ungesättigte Jodid ($C_7H_{14}NJ$) vom Schmp. 196° versuchte ich mit Zinn und Salzsäure zum Dimethyl- α -methylpyrrolidinjodmethylat zu reduciren; indessen entsteht daraus bei der Einwirkung dieses Reducionsmittels kein gesättigtes Ammoniumjodid, sondern ein neues ungesättigtes Jodid von gleicher Zusammensetzung, in vielen Eigenschaften der Ausgangssubstanz zwar ähnlich, aber doch von ihr bestimmt verschieden. Eine Wasserstoffanlagerung hat also nicht stattgefunden. Es blieb noch unaufgeklärt, worauf diese unerwartete Isomerie beruht; da das entstehende Ammoniumsalz sich ebenfalls als ein Pyrrolidinabkömmling charakterisirt, so liegt die Vermuthung nahe, dass bei dieser Operation eine Wanderung der Doppelbindung eingetreten ist.

10 g Jodid vom Schmp. 196° wurden mit 20 g Zinn und 80 g concentrirter Salzsäure bis zur Lösung des Metalls (20 Stunden lang) unter Rückfluss gekocht, die Flüssigkeit dann zur Vertreibung der Salzsäure abgedunstet. Beim Auflösen des syrupösen Rückstandes in Wasser schied sich in reichlichem Betrag ein in prächtigen, hellgelben, langen Prismen und Nadeln krystallisirtes Zinndoppelsalz ab; da aber die getrennte Verarbeitung dieser Ausscheidung und der Lauge zu dem nämlichen, einheitlichen Körper führte, beseitigt man am besten das Zinn aus der Gesamtmenge in einer Portion. Aus dem stark eingeengten Filtrat fällt beim Sättigen mit Aetznatron, wobei etwas Jodkalium zuzufügen war, ein öliges, bald krystallinisch erstarrendes Jodmethylat aus, das in der Hauptmenge noch in flüssigem Zustand abgehoben und von dem der Rest mit Hilfe von viel Chloroform aufgenommen wird. —

Das so gewonnene Ammoniumjodid giebt beim Ueberhitzen intensive Pyrrrolreaction, ist ungesättigt (constatirt mit Permanganat bei einer in Sulfat umgewandelten Portion), zeigt ähnliches Verhalten

gegen Chloroform wie die Ausgangssubstanz (ohne jedoch durch Chloroform verflüssigt zu werden), ist aber leichter in Alkohol löslich als die Letztere und besitzt einen viel höheren Schmelzpunkt, der sich bei dreimaligem Umkrystallisiren nicht änderte und allen Antheilen, von der ersten Ausscheidung bis zur Laugenportion, zukam. Das Jodid ist in Wasser und in Alkohol in der Hitze sehr leicht, in der Kälte in Letzterem beträchtlich schwerer, aber immerhin leicht löslich; es krystallisirt daraus in dünnen, weissen, glänzenden Blättern, die oft unscharf begrenzt, manchmal länglich rechteckig oder trapezförmig sind, bei ganz langsamer Krystallisation in derben, unregelmässigen, sechsseitigen Tafeln. Es schmilzt unter Zersetzung bei 232°.

0.1973 g Sbst.: 0.1980 g AgJ.

$C_7H_{11}NJ$. Ber. J 53.09. Gef. J 53.85.

Zur schärferen Charakterisirung habe ich aus dem Jodid das Chlorid gewonnen und dessen platin- und gold-chlorwasserstoffsaurer Salz untersucht.

Das Platindoppelsalz bildet Aggregate parallelverwachsener, langer, orangerother Prismen (krystallwasserfrei); es ist in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich; über 210° erleidet es langsam Zersetzung.

0.2173 g Sbst.: 0.0670 g Pt.

$(C_7H_{14}NCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 30.84. Gef. Pt 30.83.

Das Golddoppelsalz löst sich schwer in kaltem, ziemlich schwer in siedendem Wasser, sehr leicht in Aceton und leicht in heissem Alkohol. Aus Letzterem krystallisirt es in dünnen, länglichen Blättchen und Spiessen, aus Wasser in flächenreichen, kleinen Krystallen. Es schmilzt (unter Zersetzung) bei ca. 256° (rasch erhitzt).

0.2672 g Sbst. (über Schwefelsäure getrocknet): 0.1167 g Au.

$C_7H_{14}NAuCl_4$. Ber. Au 48.72. Gef. Au 48.67.

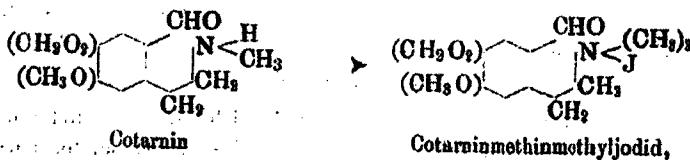
Bei einem Theile dieser Arbeit hatte ich mich der werthvollen Unterstützung des Hrn. Dr. R. Escales zu erfreuen, dem ich dafür auch hier bestens danke.

48. Martin Freund: Zur Kenntniss des Cotarnins.

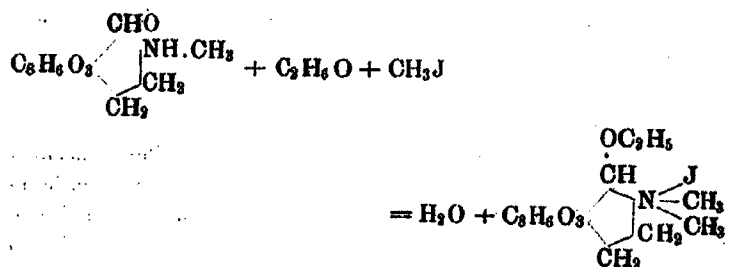
[Mitbearbeitet von Hugo Preuss. Mittheilung aus dem Laboratorium des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 22. Januar.)

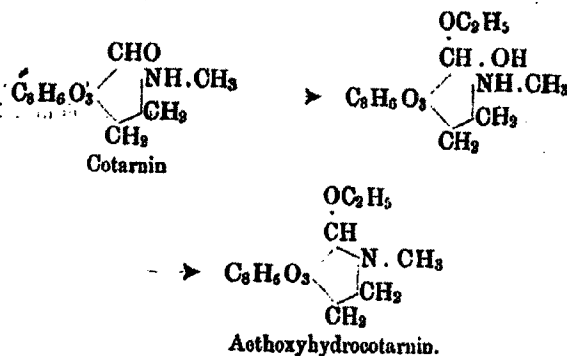
Wie Roser¹⁾ bei Cotarnin gefunden hat und ich²⁾ beim Hydrastinin beobachtet habe, verläuft die Einwirkung von Jodmethyl auf diese Basen bei Anwesenheit von Alkohol anders als bei Ausschluss desselben. Während im letzten Fall das Methinjodmethylat entsteht, z. B.



nimmt in alkoholischer Lösung, wie Roser nachweisen konnte, ein Molekül des Lösungsmittels an der Reaction theil, und es wird ein Derivat des Isochinolins gebildet:



Es war zu vermuthen, dass hierbei intermediär Aethoxyhydrocotarnin auftritt.



¹⁾ Ann. d. Chem. 254, 860.

²⁾ Diese Berichte 22, 2337.

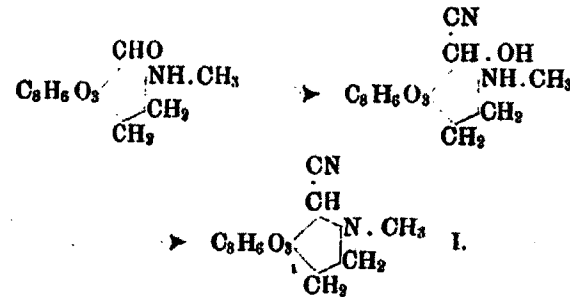
Die Darstellung eines derartigen Productes ist bisher nicht gelungen; es erübrigt jedoch nicht ausgeschlossen, dass analog constituirte Verbindungen sich fassen lassen würden, wenn man Cotarnin mit Substanzen in Reaction brachte, die sich leicht an die Aldehydgruppe unter Bildung eines Hydroxyls addiren. Ich habe schon vor längerer Zeit unter Mitwirkung von Hrn. Preuss eine Reihe derartiger Versuche angestellt und möchte mit der Veröffentlichung derselben nicht länger warten, da unterdessen das bei der Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Cotarnin entstehende Product auch von Hantzsch und Kalb¹⁾ gewonnen und für ihre Betrachtungen über Pseudoammoniumbasen mitverwerthet worden ist.

Trägt man Cotarnin in wasserfreie Blausäure ein oder leitet man Cyanwasserstoff in eine alkoholische Lösung der Base, so entsteht ein in Wasser schwer, in heissem Alkohol leicht löslicher Körper, welcher umkrystallisirt bei 95—96° schmilzt und die Zusammensetzung

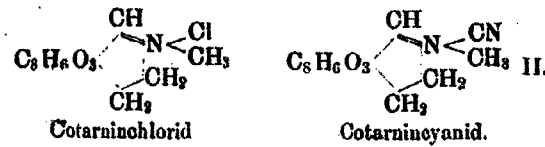


besitzt.

Für die Constitution desselben kommen zwei Formeln in Betracht. Reagirt die Blausäure zunächst mit der Aldehydgruppe des Cotarnins, so wird ein Cyanhydrin entstehen, welches unter Wasserabspaltung Cyanhydrocotarnin liefern kann.



Verläuft dagegen die Einwirkung des Cyanwasserstoffs ebenso wie die des Chlorwasserstoffs, so muss die Cyangruppe am Stickstoff haften.



Während das Chlorid durch Alkali wieder in Cotarnin zurückverwandelt wird, ist der neue Körper dagegen beständig. Dieser Umstand spricht für Formel I und letztere wird auch durch das

¹⁾ Diese Berichte 32, 3181.

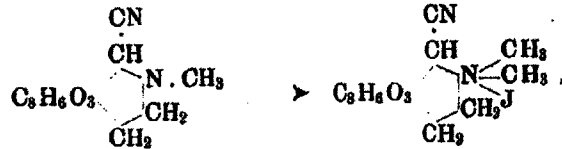
Verhalten gegen Jodmethyl gestützt, welches additionell leicht aufgenommen wird. Die hierbei entstehende Verbindung (Schmp. 204—205°) von der Zusammensetzung



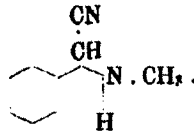
ist gegen Säuren dermassen beständig, dass sie z. B. aus concentrirter, kochender Salzsäure unverändert umkrystallisirt werden kann. Durch Alkalien hingegen wird die Substanz sehr leicht in einen bei 235° schmelzenden Körper,



übergeführt, welcher bei weiterer Einwirkung von Alkali die Verbindung $C_{14}H_{18}N_2O_4$ liefert¹⁾. Die Bildung des Jodmethylates lässt sich zwanglos nur unter Zugrundelegung von Formel I erklären.



Bei dieser Auffassung tritt das Cyanid in Parallele zu dem Nitril des Phenylsarkosins²⁾:



Da hier die Cyangruppe verhältnissmässig fest am Kohlenstoff haftet und das Nitril sich mit wässrigen Säuren zu beständigen Salzen vereinigt, sollte man für die aus dem Cotarnin erhaltene Cyanverbindung ein Gleiches erwarten. Dies ist jedoch nicht der Fall. Allerdings tritt, wenn man die Substanz mit verdünnter Salz- oder Essigsäure zusammenbringt, sofort Lösung ein; aber gleichzeitig macht sich auch der Geruch nach Blausäure bemerkbar. Uebersättigt man die Lösung, so lange als sie noch freie Blausäure enthält, mit Alkali, so fällt naturgemäss wieder etwas von dem schwerlöslichen Cyankörper aus; wird dagegen die gelöste Blausäure durch gelindes Erhitzen verjagt, so scheidet sich auf Alkalizusatz Cotarnin aus. Die Angabe von Hantzsch und Kalb³⁾, wonach das Cyancotarnin indifferent

¹⁾ Ueber diese Verbindungen werde ich später Näheres mittheilen.

²⁾ Tiemann und Piest, diese Berichte 14, 1983.

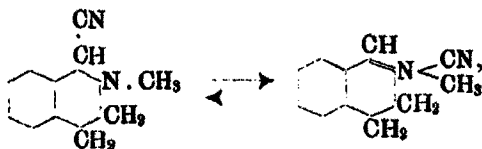
³⁾ Diese Berichte 32, 3131. Mit dieser Empfindlichkeit gegen Säure nimmt das Cotarnincyanid eine Ausnahmestellung gegenüber allen übrigen »Pseudocyaniden« ein, die nach Privatmittheilung der genannten Autoren ihren Angaben entsprechend in der That durch Säuren keine Blausäure abspalten.

gegen Säuren sei, beruht, wie Hr. Hantzsch auf eine diesbezügliche Anfrage mir mittheilte, auf einem Irrthum seines Mitarbeiters.

Bei der Prüfung mit Silbernitrat haben die genannten Autoren eine Abspaltung von Cyansilber nicht beobachtet. Verreibt man den Cyankörper mit Wasser von 15°, so giebt das Filtrat allerdings mit Silberlösung keinen Niederschlag. Doch liegt dies nur an der geringen Löslichkeit der Substanz; verreibt man Letztere direct mit Silbernitratlösung, so bildet sich in wenigen Minuten eine reichliche Menge von Cyansilber. Die heisse, wässrige Lösung des Cyankörpers liefert sofort Cyansilber und Letzteres entsteht auch, wenn man Substanz und Silbernitrat, beide in absolutem Alkohol gelöst, zusammenbringt.

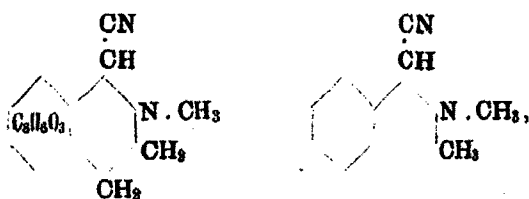
Wie mit Silbernitrat, so reagirt die Substanz in wässriger Lösung auch mit Silberoxyd unter Entstehung von Cyansilber; die Lösung nimmt dabei durch gleichzeitig gebildetes Cotarnin alkalische Reaction an. Diese Umsetzungen erklären sich zwanglos bei Annahme der Formel II, der zu Folge Cyanid und Chlorid analog constituirt sind. In der That lässt sich auch das Chlorid durch Behandlung mit Cyankalium in das Cyanid verwandeln und dies ist zugleich die einfachste Darstellungsmethode für das Letztere.

Wenn es nun auch bei Gegenwart von Wasser nicht möglich ist, Salze des Cyankörpers darzustellen, so gelingt dies doch bei Anschluss desselben. Beim Verreiben mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff in Benzol erhält man ein Chlorhydrat, welches allerdings schon bei 100° unter Verlust von Blausäure in Cotarninchlorid übergeht. Dieselbe Zerlegung ruft Wasser sofort schon in der Kälte hervor. Man kann also für jede der beiden Formeln:



eine Anzahl von Gründen in's Feld führen, und es liegt hier ein eigenartiger Fall von Desmotropie vor, welche unter Verschiebung der Cyangruppe zu Stande kommt. Zur Erklärung könnte man auch annehmen, dass im Cyancotarnin beide Formen, im Gleichgewichtszustand befindlich, enthalten sind. Bringt man die Substanz mit einem Reagens zusammen, welches nur eine der beiden Formen anzugreifen vermag, so wird dennoch die Gesamtmenge umgewandelt, weil die betreffende Form, in dem Maasse, wie sie verschwindet, von der anderen nachgeliefert wird. Von Interesse ist die Thatsache, dass die Beweglichkeit des Cyans aufhört und die Bindung desselben an den Kohlenstoff eine feste wird, sobald durch Anlagerung von Jodmethyl an das Stickstoffatom Letzteres fünfwerthig geworden ist.

In dem oben zum Vergleich herangezogenen Nitril des Phenylsarkosins lässt sich bekanntlich die Cyangruppe verseifen. Das genaue Analogon des Hydrocyanocotarnins wäre das Nitril der Phenyl-dimethyl-amidoessigsäure,

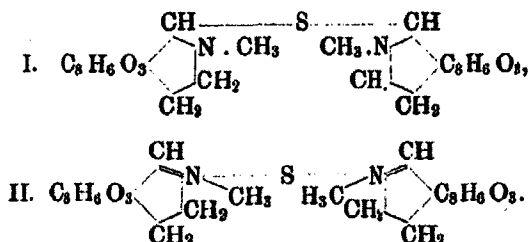


welches bisher in der Literatur nicht beschrieben worden ist. Es wäre von Interesse, das Verhalten einer derartigen Verbindung mit offener Seitenkette kennen zu lernen, und ich werde daher Versuche zur Darstellung derselben demnächst in Angriff nehmen.

Wie mit Blausäure, so liefert das Cotarnin auch mit Schwefelwasserstoff und Wasserstoffsperoxyd wohldefinierte Verbindungen. Der durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Cotarnin erhaltene Körper hat die Zusammensetzung



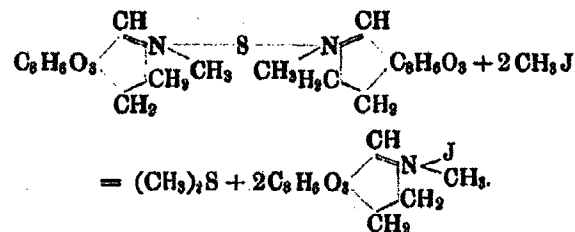
und für seine Constitution kommen wieder zwei Formeln in Frage:



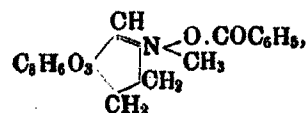
Der ersten Formel zu Folge sollte der Körper basische Eigenschaften besitzen, jedoch war es unmöglich, ein Salz darzustellen. Wässrige verdünnte Salzsäure bewirkt sofort schon in der Kälte Zerfall in Schwefelwasserstoff und Cotarninchlorid; dieselbe Zersetzung wird durch Verreiben mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Benzol hervorgerufen. Mit alkoholischer Pikrinsäure entsteht das Pikrat des Cotarnins.

Dieses Verhalten steht im Einklang mit der Formel II; Letztere wird nicht allein dadurch gestützt, dass man den Schwefelkörper aus Cotarninchlorid und Schwefelnatrium oder Natriumsulfhydrat glatt darstellen kann, auch der Verlauf der Einwirkung von Jodmethyl

spricht für die Formel II. Die Substanz zerfällt dabei nämlich leicht und glatt schon in der Kälte in Dimethylsulfid und Cotarninjodid.



In ganz analoger Weise reagieren auch andere salzartige Verbindungen des Cotarnins. Das Benzoat z. B.:



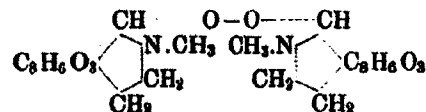
liefert neben dem Jodid Benzoë Säuremethylester, das Acetat giebt Essigester.

Sämtliche in Betracht kommenden Reactionen lassen sich somit, ohne dass man einen Bindungswechsel anzunehmen braucht, erklären, wenn man den Schwefelkörper als substituirtes Ammoniumsulfid anspricht, eine Auffassung, gegen welche aber mit Recht seine Unlöslichkeit in Wasser und seine Beständigkeit gegen Alkali geltend gemacht werden könnten, sodass auch hier ein Fall von Desmotropie vorzuliegen scheint.

Für die aus Cotarnin und Wasserstoffsperoxyd entstehende, in Wasser unlösliche Verbindung



dürfte dagegen die Formel



vorzuziehen sein. Durch Säuren werden allerdings bei Gegenwart von Wasser unter Abspaltung von Wasserstoffsperoxyd sofort Cotarninsalze daraus gebildet. Mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Benzol hingegen entsteht eine salzartige Verbindung, welche durch Wasser in Peroxyd und Cotarninchlorid zerfällt. Auch das Verhalten gegen Jodmethyl spricht dafür, dass die Speroxydgruppe am Kohlenstoff haftet. Das zu erwartende Product der directen Addition von Methyljodid hat sich freilich nicht fassen lassen; die Reaction geht

Masse über, die bald krystallinisch wird. Das Product spaltet sehr leicht Blausäure ab, sowohl beim Erhitzen auf 100° , wie auch beim Lösen in Wasser; gleichzeitig entsteht Cotarninchlorid. — Dass das Cyanid mit Silbernitrat und Silberoxyd leicht reagirt, ist schon erwähnt worden.

Cyanhydrocotarninmethyljodid.

Erwärmt man das Cyanid einige Stunden unter Rückfluss mit Jodmethyl, so geht es quantitativ in das Jodmethylat über, welches aus heissem Wasser in prachtvollen derben Krystallen herauskommt. Dieselben schmelzen bei $204-205^{\circ}$ unter Zersetzung.

0.2875 g Sbst.: 0.4612 g CO_2 , 0.1175 g H_2O . — 0.1553 g Sbst.: 10.57 ccm N (16.5° , 744.5 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{J}$. Ber. C 43.3, H 4.88, N 7.2.
Gef. » 43.7, » 4.5, » 7.7.

Das Jodmethylat ist in Alkohol schwer löslich; aus concentrirter heisser Salzsäure lässt es sich ohne Veränderung umkrystallisiren.

Cotarninsulfid.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine alkoholische, kalt gesättigte Lösung von Cotarnin, so krystallisirt sehr bald eine Verbindung, die vom anhaftenden Cotarnin durch Waschen mit warmem Alkohol befreit werden kann. Die Substanz ist rein weiss; ihr Schmelzpunkt ist von der Schnelligkeit des Erhitzens sehr abhängig und wird gewöhnlich bei $146-148^{\circ}$ (unter Zersetzung) gefunden. Schwer löslich in Benzol und Alkohol, kaum in Aether und Ligroin. In kaltem Wasser unlöslich, beim Kochen damit tritt Zersetzung ein. Die Substanz wurde ohne weitere Reinigung analysirt.

0.2359 g Sbst.: 0.519 g CO_2 , 0.1245 g H_2O . — 0.1761 g Sbst.: 0.3945 g CO_2 , 0.094 g H_2O . — 0.304 g Sbst.: 0.1692 g BaSO_4 .

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$. Ber. C 61.01, H 5.9, S 6.8.
Gef. » 61.1, 61.1, » 5.9, 5.8, » 7.5.

Mit verdünnten Säuren übergossen, wird Schwefelwasserstoff entwickelt und die Lösung enthält dann Cotarninsalze. Verreibt man die Substanz mit Chlorwasserstoff-Benzol, so tritt nur schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Dass aber dennoch eine Zersetzung, analog der obigen, eingetreten ist, ersieht man daraus, dass das Reactionsproduct — ohne Gasentwicklung — sich fast völlig in Wasser löst. Die filtrirte Lösung giebt mit Alkali Cotarnin.

Beim Verreiben mit wässrigem Alkali wird der Körper nicht zerlegt; auch wenn man ihn in verdünnter, alkoholischer Kalilauge warm löst, kommt er unverändert wieder heraus.

Einwirkung von Jodmethyl.

Erwärmt man eine möglichst concentrirte Lösung des Körpers in Chloroform mit Jodmethyl, so macht sich sofort starker mercaptanartiger Geruch bemerkbar und es scheidet sich eine gelbe, krystallinische Substanz ab, die durch den Schmelzpunkt (180°) und ihre Reactionen als Cotarninjodid erkannt wurde.

Cotarninsuperoxyd.

Dieser Körper wurde erhalten, als man das aus Cotarnin und Anilin entstehende Product¹⁾ mit Wasserstoffsuperoxyd zu oxydiren versuchte. Es ergab sich dabei, dass die Entstehung des Körpers unter Spaltung des Anils vor sich geht. Zur Darstellung verfährt man am besten so, dass eine gesättigte, methylalkoholische Lösung von Cotarnin mit dem gleichen Volumen von dreiprocentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt wird. Nach einer halben Stunde werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit Aether gewaschen und getrocknet.

0.3816 g Subst.: 0.846 g CO_2 , 0.2061 g H_2O . — 0.2350 g Subst.: 0.523 g CO_2 , 0.133 g H_2O . — 0.4402 g Subst.: 28 ccm N (18° , 753 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$. Ber. C 61.01, H 5.9, N 5.9.
Gef. » 60.45, 60.68, » 6.0, 6.28, » 5.98.

Diese Werthe kommen denen, welche sich für Cotarnin, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NO}_4$, berechnen (C 60.76, H 6.3, N 5.9) sehr nahe. Dass aber kein Cotarnin vorliegt, geht schon aus dem Schmelzpunkt hervor; derselbe liegt freilich nur wenige Grade höher, er wird gewöhnlich gegen 140° beobachtet; es tritt dabei aber ein lebhaftes Schäumen auf, welches beim Cotarnin nicht zu beobachten ist. Auch löst sich die neue Substanz schwer in Methylalkohol und lässt sich daraus umkrystallisiren. In Wasser ist sie nicht, in Aether und Ligroin sehr wenig, in Alkohol, Chloroform, Essigester und Benzol leicht löslich und wird bei längerem Kochen mit diesen Lösungsmitteln partiell zersetzt. Am besten eignet sich zur Unterscheidung von Cotarnin das Verhalten gegen angesäuerte Jodkaliumlösung; der neue Körper scheidet dabei sofort Jod ab. Säuren bewirken sofortige Spaltung in Wasserstoffsuperoxyd und Salze des Cotarnins.

Platinchlorid fällt aus solcher Lösung das Platindoppelsalz des Cotarnins (Schmp. 212°), Quecksilberchlorid das charakteristische Doppelsalz vom Schmp. 180° und im Filtrat von diesen Niederschlägen lässt sich H_2O_2 nachweisen.

Zu beachten ist, dass, wenn man das Superoxyd mit Säuren in Lösung bringt, und dann Alkali zusetzt, nicht Cotarnin, sondern die

¹⁾ Dasselbe wird später beschrieben werden.

ursprüngliche Substanz wieder ausfällt, indem das in Freiheit gesetzte Wasserstoffperoxyd wieder in Reaction tritt.

In der That lässt sich das Superoxyd auch gewinnen, indem man die Lösung von Cotarninchlorid mit Wasserstoffsuperoxyd und Alkali versetzt.



Bei dem Versuch, durch Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff zu einem Salz des Superoxyds zu gelangen, trat Zersetzung ein. Man erhält aber ein solches beim Verreiben mit Chlorwasserstoff-gesättigtem Benzol, wobei ein Farbenumschlag von Weiss in Gelblich eintritt. Das auf Thon getrocknete Product ist in Wasser klar löslich; die Lösung scheidet Jod aus Jodkalium ab und giebt, mit Bichromat, Schwefelsäure und Aether geschüttelt, starke Blaufärbung.

Einwirkung von Jodmethyl.

Bei längerem Stehen des Superoxyds mit überschüssigem Jodmethyl, oder besser beim Kochen damit, entsteht ein Körper, der erst über 200° schmilzt. Wäscht man das Reactionsproduct, nach Verdunsten des Jodmethyls, mit warmem Chloroform, so ist es schwach bräunlich gefärbt und schmilzt gegen 215°. Dasselbe erwies sich nach einmaligem Umkrystallisiren in jeder Beziehung identisch mit dem von Roser entdeckten Cotarnmethinmethyljodid, welches bei 222° schmilzt. — Die Ausbeute ist quantitativ; nebenher wird nur Jod gebildet. —

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Beim Kochen des Superoxyds mit Essigsäureanhydrid wurde eine bei 202° schmelzende Substanz erhalten, die sich als die von Bowman¹⁾ beschriebene Acetylhydrocotarninessigsäure erwies.

0.1694 g Sbst.: 0.3722 g CO₂, 0.0962 g H₂O.

C₁₆H₁₉NO₆. Ber. C 59.8, H 5.9.

Gef. » 59.9, » 5.9.

¹⁾ Diese Berichte 20, 2431.

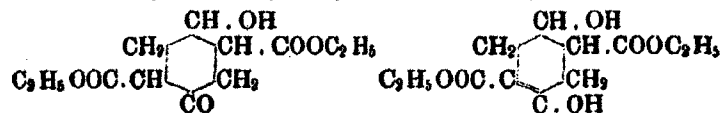
49. R. Stollé: Ueber die Hydrirung des Succinylobernsteinsäureesters.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Die Trennung der bei dem Behandeln des Succinylobernsteinsäureesters mit Natriumamalgam entstehenden Hydrirungsproducte gelingt, wenn man die vom Quecksilber abgegossene Lösung derselben mit Salzsäure neutralisirt, zur Trockne bringt, das so gewonnene Salzgemenge mit Alkohol und Salzsäure esterificirt und das Estergemisch der fractionirten Destillation unter vermindertem Druck unterwirft.

Dihydrosuccinylobernsteinsäureäthylester oder Tetrahydrodioxyterephthalsäurediäthylester,



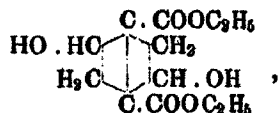
Die unter 14 mm Druck bei 218—219° (I und II) und bei 219—220° (III und IV) übergelenden Fractionen ergaben gut stimmende Analysenzahlen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Ber. C 55.81, H 6.97.

Gef. » 56.00, 55.79, 56.03, 55.74, » 6.89, 7.13, 7.08, 7.28.

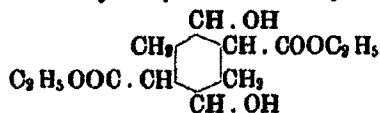
Dickflüssiges Oel, wenig löslich in Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Mit Soda und Permanganat in der Kälte Braunfärbung.

Der isomere Hydrochinontetrahydrodicarbonsäureester¹⁾,



schmilzt bei 128°.

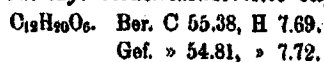
Tetrahydrosuccinylobernsteinsäureäthylester = Hexahydrodioxyterephthalsäureäthylester,



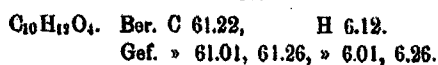
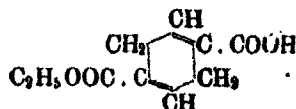
Aus dem Estergemisch, wie auch aus dem beim Fractioniren desselben erhaltenen Antheil II (Antheil I Dihydrosuccinylobernsteinsäureester, Antheil II Dihydrosuccinylobernsteinsäureester und Tetrahydro-

¹⁾ Hantzsch, diese Berichte, 20, 2801.

succinylobernsteinsäureester, Antheil III Dihydroterephthaläthylester-säure) schieden sich weissgelbe, krystallinische Massen aus, die mit Aether ausgewaschen, rein weiss wurden und, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 135–136° zeigten. Etwas löslich in Wasser; mit Soda und Permanganat keine Braunfärbung. Auch der Chinit¹⁾ ist in der Kälte gegen Permanganat beständig, während Peradiketo-hexamethylen und Succinylobernsteinsäureester oxydirt werden.

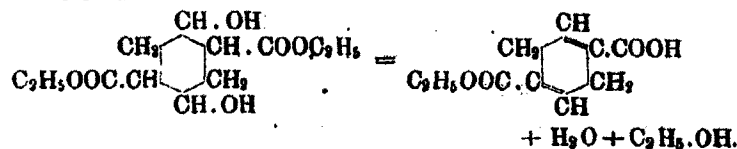


Der beim Fractioniren des Estergemisches höchstledende und, da schnell erstarrende, aus dem Schwanzkolben destillirte Antheil III wurde mit Aether ausgewaschen und mehrfach aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Feine, seidenglänzende Nadelchen, die bei 178–179° schmolzen. In kohleneurem Natrium löslich, mit Säuren wieder ausfällbar. Die Analysen ergaben auf Dihydroterephthaläthylester-säure gut stimmende Zahlen.



Verseift man die Dihydroterephthaläthylestersäure durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge und versetzt die Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich ein weisses Pulver aus, welches, wie die *Δ*-1,4-Dihydroterephthalsäure²⁾, ohne zu schmelzen sublimirt.

Was die Entstehung der Dihydroterephthaläthylestersäure anbelangt, so dürfte dieselbe durch Wasserabspaltung und Verseifung einer Aethoxylgruppe aus Hexahydrodioxyterephthalsäurediäthylester bei der Destillation entstanden sein, indem Letzterer nur zum Theil unzersetzt übergegangen wäre.



Auffallend würde sein, dass nur eine Aethoxylgruppe verseift wird, doch tritt ein Gleiches nach Baeyer³⁾ beim Behandeln des Dihydroterephthalsäuredimethylesters mit alkoholischem Kali und Zusatz von wenig Wasser ein, wobei nur eine Methoxylgruppe verseift wird.

¹⁾ Ad. Baeyer, diese Berichte 25, 1038.

²⁾ Ad. Baeyer, Ann. d. Chem. 245, 143.

³⁾ Ann. d. Chem. 245, 146.

Die Verseifung muss während der Destillation stattfinden haben, da die ätherische Lösung des rohen Esters mit kohlensaurem Natrium behandelt worden war.

Der Versuch, durch Erhitzen von Hexahydrodioxyterephthalsäurediäthylester Dihydroterephthaldäthylestersäure zu erhalten, steht noch aus.

Entsprechende Methylester sind beim Behandeln des Salzgemenges mit Methylalkohol und Salzsäure gewonnen worden.

Dihydrosuccinylobernsteinsäuremethylester oder Tetrahydrodioxyterephthalsäuremethylester.

Dickflüssiges Oel; Sdp. 211—212° bei 14 mm Druck. Wenig löslich in Wasser; auf Zusatz von Soda und Permanganat Braunfärbung.

$C_{10}H_{14}O_6$. Ber. C 52.17, H 6.08.
Gef. » 52.06, » 5.77.

Tetrahydrosuccinylobernsteinsäuremethylester = Hexahydrodioxyterephthalsäuremethylester

bleibt bei dem Behandeln des rohen Methylestergemisches mit Aether, da in demselben kaum löslich, grösstentheils zurück. Krystallisirt aus Methylalkohol in schönen, durchsichtigen Tafeln vom Schmp. 187°; sublimirt bei schnellem Erhitzen unzersetzt. Löslich in Chloroform. Mit Soda und Permanganat keine Braunfärbung.

$C_{10}H_{16}O_6$. Ber. C 51.72, H 6.89.
Gef. » 51.51, 51.49, » 6.86, 6.86.

Dihydroterephthaldäthylestersäure

krystallisirt aus Alkohol in breiten Nadelchen. Baeyer¹⁾ giebt den Schmp. 225° an; ich fand denselben etwas niedriger zu 223—224°. Sublimirt bei höherem Erhitzen; mit Soda und Permanganat Braunfärbung.

$C_9H_{10}O_4$. Ber. C 59.34, H 5.49.
Gef. » 59.02, 59.39, » 5.36, 5.59.

Die Untersuchung wird fortgeführt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Ann. d. Chem. 245, 146; 251, 272.

50. R. Abegg: Bemerkung über die Dissociationswärme der
Violursäure und die des Wassers.

(Eingegangen am 29. Januar.)

In einer interessanten Abhandlung berichtete kürzlich mein Freund Jos. Guinchart¹⁾ über das Verhalten der Violursäure und konnte den Schluss ziehen — der als ungemein sicher anzusehen ist, da er auf der nächst der optischen Activität sichersten aller physikalischen Constitutionsbestimmungen, nämlich der elektrochemischen, basiert — dass bei der Dissociation der Violursäure in ihre Ionen eine intramolekulare Reaction vor sich geht. Dieselbe bringt eine Anordnung der Molekel zu Stande, welche für die Ionenbildung günstig oder erforderlich ist.

Gleichzeitig zeigt die Violursäure einen auffallend hohen Temperaturcoefficienten der elektrischen Leitfähigkeit und damit ihrer Dissociationsconstanten.

Auf den inneren Zusammenhang dieser Erscheinung mit der intramolekularen Reaction hinzuweisen, ist der Zweck dieser Zeilen.

Es lässt sich nach dem Vorgang von Arrhenius²⁾ die bekannte Formel van't Hoff's zur Berechnung der Dissociationswärme q aus der Temperaturveränderlichkeit der Dissociationsconstanten K anwenden, wonach die thermodynamische Beziehung besteht

$$\frac{dK}{K \cdot dT} = \frac{-q}{RT^2} \text{ oder } q = -RT^2 \frac{dK}{KdT}.$$

Guinchart findet

bei T = 273° +	0°	25°	35.5°
10° K =	1.44	2.78	3.38;

woraus

$$10^5 \frac{\Delta K}{\Delta T} = 0.0516 \quad 0.0572$$

sich ergibt.

Benutzt man, was für eine Annäherungsrechnung genügt, die Differenzenquotienten $\frac{\Delta K}{\Delta T}$ statt $\frac{dK}{dT}$ und für K und T die Mittelwerthe zwischen den beiden in Betracht kommenden Werthen, so wird

$$q_{0^\circ-25^\circ} = -3970 \text{ und } q_{25^\circ-35^\circ} = -3470 \text{ Cal.},$$

ein Mol. Violursäure verbraucht demnach beim Uebergang vom undissociirten Zustand in Ionen die erhebliche Wärmemenge von etwa 3700 Cal. Diese Dissociationswärme ist etwa von der zehnfachen Grössenordnung wie die der Essigsäure und der meisten anderen, schwachen Säuren, bei welchen der Ionenzerfall als ohne Weiteres aus der normal constituirten, neutralen Molekel vor sich gehend anzunehmen ist, und es liegt demnach die sehr plausible Annahme nahe,

¹⁾ Diese Berichte 32, 1723.

²⁾ Ostwald's Ztschr. 4, 349; 9, 339.

hier wie auch in anderen Fällen die Disponirung der Molekel zum Ionenzerfall, also die der Dissociation vorangehende intramolekulare Reaction als dasjenige anzufassen, was den wesentlichsten Theil der Dissociationswärme absorbiert.

Eine wichtige Stütze findet diese Annahme, wenn man die bekannten Fälle grosser Dissociationswärmen auf die Möglichkeit einer solchen »dissociationsdisponirenden« inneren Reaction hin mustert, wie sie im Falle der Violursäure bewiesen ist. Unter den Säuren mit grosser Dissociationswärme findet man, ausser den mehrwerthigen, bei denen dies von der Betheiligung mehrerer H-Ionen am Ionisationsvorgang herrühren dürfte, vornehmlich eine, welche gegen die kleinen Dissociationswärmen von HCl ($q = -1080$ Cal.) und HBr ($q = -1617$ Cal.) auffällig absteht, nämlich die Flusssäure ($q = -3550$ Cal.).

Der Grund liegt offenkundig darin, dass Fluorwasserstoff im Gegensatz zu HCl und HBr bimolekular ist, und die dissociationsdisponirende Reaction besteht hier in der Spaltung der Molekeln H_2F_2 in $2 HF$, welche Letztere ihrerseits erst — die Analogie mit der Violursäure ist deutlich — die Ionen H^+ und F^- zu bilden vermögen.

Eine solche Depolymerisation und damit verbundene hohe Dissociationswärme finden wir nun auch bei demjenigen Stoff, den wir, wie alle physikalisch-chemischen Methoden übereinstimmend ergeben haben, wohl als den stärksten associirten von allen anzusehen haben, nämlich beim Wasser. Und Hand in Hand mit seiner abnorm hohen Polymerisation geht seine alle anderen überragende Dissociationswärme von 13000 Cal., die nach den obigen Betrachtungen wesentlich zur Spaltung der Molekularaggregate $(H_2O)_n$ in einfache H_2O -Molekeln verbraucht wird, während Letztere dann mit unwesentlichem Wärmeverbrauch in H^+ und OH^- -Ionen übergehen.

Es kann demnach einerseits die grosse Dissociationswärme des Wassers als ein neues Argument für seine starke Association gelten, oder umgekehrt kann — ausgehend von der vielfach bewiesenen Association des Wassers — die grosse Dissociationswärme der Violursäure als ein Beleg für die geistreichen und wohlbegründeten Theorien von Hantzsch¹⁾ über die Isomerisationsvorgänge bei der Ionenspaltung der Pseudosäuren und Pseudobasen gelten. Jedenfalls stehen, wie gezeigt, alle physikalisch-chemisch begründeten Schlüsse in bestem Einklang mit einander.

Breslau, 26. Januar 1900.

¹⁾ s. z. B. diese Berichte 32, Heft 16.

51. F. Kehrmann: Ueber den Platzwechsel der orthochinoiden Doppelbindungen in den Asoniumkörpern und dessen Ursachen.

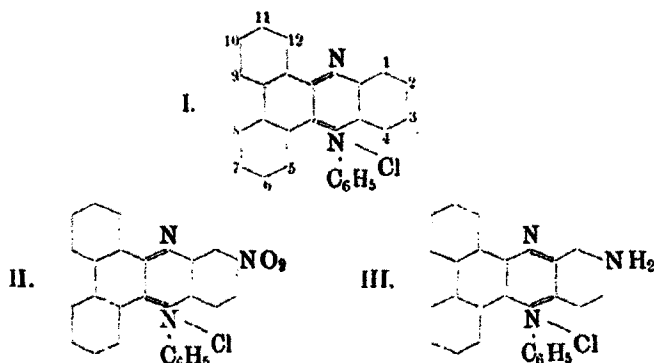
(II. Mittheilung¹⁾.)

(Eingegangen am 22. Januar.)

A. Ueber Nitro- und Amino-Flavinduline
(gemeinsam mit Hrn. M. Stoffel).

B. Ueber das Verhalten des 2-Nitro-phenylnaphtophenazoniums und des entsprechenden Amins gegenüber der substituierenden Wirkung der Amin-Basen
(gemeinsam mit Hrn. Ch. Valencien).

In der ersten Mittheilung¹⁾ über den Gegenstand ist bereits auf die Hauptresultate von Theil A. der nachstehend beschriebenen Untersuchung Bezug genommen. Diese hat im Einklang mit der Theorie ergeben, dass, während Flavindulin selbst (Formel I) nur schwierig



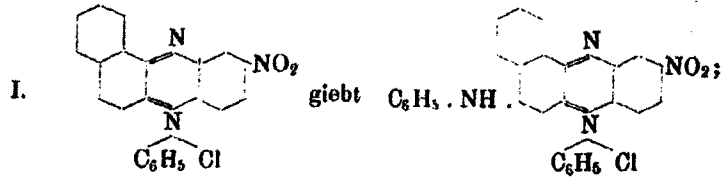
durch Amine substituiert wird (und zwar im Benzolkern, in *p*-Stellung zum dreiwertigen Stickstoff), dessen Substituierbarkeit durch Einführung einer Nitro-Gruppe in Stelle 2 des Benzolkerns (Formel II) vollkommen aufgehoben wird. Verwandelt man aber Nitro durch Reduction in Amino (Formel III), so wird die Substituierbarkeit des Benzolkerns wieder hergestellt; und zwar erfolgt die Substitution in derselben Stelle 3 wie beim Flavindulin selbst, aber wesentlich leichter und glatter, als bei diesem.

Theoretisch konnte dieses mit der Annahme erklärt werden, dass, während im Nitroflavindulin die chinoiden Doppelbindungen auf der substitutionsunfähigen Phenanthren-Seite festgehalten würden, dieselben in dem entsprechenden Amino-Flavindulin nach der Benzol-Seite verlegt seien. Das Nitroflavindulin verhält sich, wie Phenanthrenchinon,

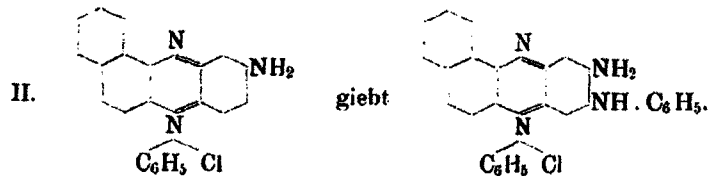
¹⁾ Diese Berichte 31, 983.

indifferent gegen Amine (d. h. gegen Kernsubstitution derselben), während Amino-Flavindulin sich so verhält, wie man auch von dem noch unbekanntem Amino-Benzochinon voraussehen kann; das Acetyl-derivat des Letzteren ist ja durch Amine substituierbar¹⁾.

Noch viel deutlicher zeigt sich nun einerseits der Zusammenhang zwischen Lage der chinoiden Doppelbindungen und Substituierbarkeit, andererseits das Bedingtein dieser Lage durch die chemische Natur beider Molekülhälften, wenn wir, wie es im nachfolgenden Theil B geschehen ist, das Verhalten des früher²⁾ beschriebenen 2-Nitrophenyl-naphthophenazoniums (Formel I), sowie dasjenige des aus diesem Nitrokörper durch Reduction erhaltenen Isomeren des Rosindulins (Formel II) gegenüber der substituierenden Wirkung der Amine mit einander vergleichen. Beide Körper werden gleich leicht durch Aminbasen substituiert, aber der Nitrokörper auf der Naphtalin-Seite, dagegen der Amino-Körper auf der Benzol-Seite.

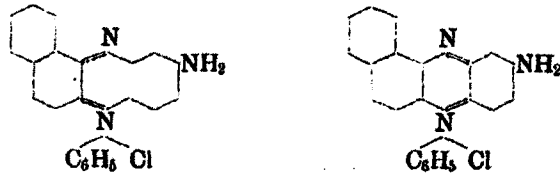


dagegen



Wir glauben, dass ein schlagenderer Beweis für die angenommenen Beziehungen wohl kaum gefunden werden könnte.

Der Aminokörper der Formel II existirt zudem in zwei verschiedenen, sehr ungleich stabilen Formen, welche wohl durch die folgenden beiden, nur durch die Lage der Chinon-Gruppierung verschiedenen Constitutionenformeln zu versinnbildlichen sind. Von diesen

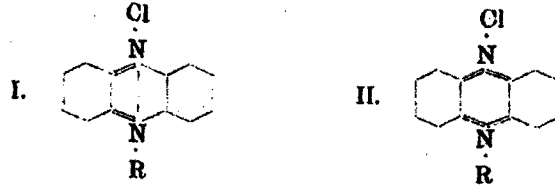


¹⁾ Diese Berichte 81, 2400.

²⁾ Diese Berichte 30, 2638.

ist die erste labile nicht direct, sondern nur nach vorausgegangener Umwandlung in die zweite stabile Modification durch Aminreste substituierbar.

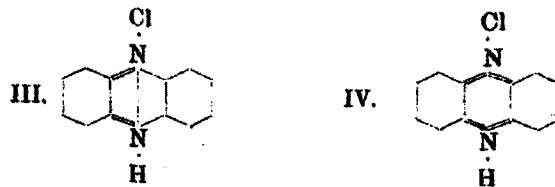
Bevor wir indessen zur Beschreibung der Versuche übergehen, mögen hier einige Bemerkungen zu der kürzlich erschienenen Mittheilung von Arthur G. Green¹⁾, insoweit Letztere die Constitution der Azoniumkörper betrifft, Platz finden. Dieser Forscher glaubt, dass Formeln, wie die folgenden I und II,



die Bildungsweisen und das Verhalten dieser Substanzen gut zu erklären im Stande seien.

Meiner Auffassung nach sind diese Formeln in hohem Grade unwahrscheinlich.

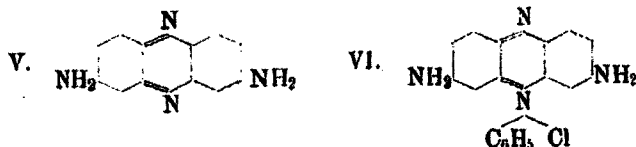
Zunächst können dieselben die Thatsache nicht erklären, dass die schwach basischen Azine durch Phenyliren eines Stickstoffatoms zu starken Basen werden. Ueberträgt man die Green'sche Auffassung auf die Azine, so erhält man die folgenden Schemata III und IV für das Chlorhydrat des Phenazins. Es bleibt dann unver-



ständig, warum sich die Azinsalze trotz 5-werthigen Ammonium-Stickstoffs wie Salze schwacher, dagegen die Azoniumsalze wie Salze starker Basen verhalten. Diese Uebertragung der Green'schen Auffassung auf die Salze der Azine ist aber nicht etwa willkürlich, sondern nothwendig, da es mit Rücksicht auf das Gesamtverhalten beider Körperklassen nicht angeht, der einen Formeln zu ertheilen, welche von denen der anderen principiell verschieden sind. Ich brauche da nur an die Thatsache zu erinnern, dass das symmetrische Diamino-

¹⁾ Diese Berichte 32, 3155.

phenazin (Formel V) dieselben Schwefelsäure-Reactionen giebt wie Phenosafranin (Formel VI):



Beide Körper geben drei gleich gefärbte, einander entsprechende Reihen von Salzen, nämlich die grünen dreisäurigen, die blauen zweisäurigen und die rothen einsäurigen. Ein Unterschied kommt erst zu Tage, wenn man die Lösungen alkalisch macht, wo dann das schwach basische Azin ausfällt, während das Safranin unverändert bleibt, dank der in seinem Moleküle enthaltenen Ammoniumgruppe.

Zweitens wird man bei Annahme der von dem englischen Forscher vorgeschlagenen Formeln zu der Auffassung gezwungen, dass die Azine sich der addirenden Wirkung der Halogenalkyle gegenüber, wobei bekanntlich Azoniumverbindungen entstehen, ganz anders verhalten, wie man dies bei anderen Körpern mit dreiwertigem, ringförmig gebundenem Stickstoffatom zu sehen gewohnt ist. Während Acridin, Chinolin, Pyridin u. s. w. Halogenalkyl immer in der Weise addiren, dass sich an den dreiwertigen Stickstoff zugleich Alkyl und Halogen anlagern, indem eine normale Ammoniumverbindung entsteht, würden in den Azinen beide Stickstoffatome gleichzeitig addiren und zwar das eine Halogen, das andere Alkyl. Das Unwahrscheinliche dieser Annahme, welche durch Analogien wohl nicht gestützt werden kann, liegt auf der Hand.

Hr. Green glaubt ferner, dass seine Formel II für Azoniumkörper die Erscheinungen bei deren Substitution durch Amine u. s. w. besser erkläre, als die bisherige, und meine Theorie der Wanderung der chinoiden Bindungen unnöthig mache. Da ist er aber doch wohl sehr im Irrthum. Jede Formel, welche die Bindungen gleichmässig im Molekül vertheilt annimmt, also ebensowohl seine Formel II. wie die ältere mit gegenseitiger Bindung beider Stickstoffatome, ist ausser Staude, diese Erscheinungen zu erklären, welche eben nur mit der Annahme der Verlegbarkeit einer chinoiden Gruppe in beide Kerne verständlich sind.

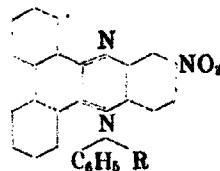
Mit dem, was schliesslich der englische Chemiker über die Vortheile seiner Auffassung für die Formulirung der Rosindone u. s. w. sagt, kommt man nur aus dem Regen in die Traufe, da die Prasin-done, welche nach der bisherigen Auffassung Para-Anhydride sind, bei ihm nunmehr zu Meta-Anhydriden werden, die er für weniger wahrscheinlich hält.

Hiermit möchte ich für heute die Kritik schliessen, da ich demnächst gelegentlich der Mittheilung neuer Versuche in der Gruppe der Oxazin- und Thiazin-Farbstoffe darauf nochmals zurückzukommen Veranlassung habe.

Experimenteller Theil.

A. Ueber Nitro- und Amino-Flavinduline. (Gemeinsam mit Hrn. M. Stoffel.)

I. Salze des 2-Nitro-Flavindulins.



Nitrat, $C_{26}H_{16}N_3O_7 \cdot NO_2$.

10 g Chlorhydrat des aus dem Clemm'schen Dinitrodiphenylamin durch partielle Reduction mit Schwefelnatrium dargestellten Nitro-*o*-aminodiphenylamins wurden in heissem Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt; andererseits löste man 7.9 g Phenanthrenchinon in der gerade ausreichenden Menge Eisessig, vermischte die beiden Flüssigkeiten und überliess das Gemenge an einem warmen Orte der Verdunstung. Der nicht ganz trockne Rückstand wurde mit siedendem, salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen und das gelbrothe Filtrat einmal mit Kochsalz ausgesalzen. Das ausgeschiedene Chlorid, welches nicht analysirt wurde, bildet in Wasser sehr lösliche, rothbraune Nadelchen. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist fuchsroth und wird durch Verdünnen mit Wasser gelbroth. Auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure zur wässrigen Lösung des Chlorids fällt das Nitrat in feinen, rothbraunen Nadelchen sehr vollständig aus. Dasselbe ist in Wasser kaum löslich, krystallisirt aber aus Alkohol gut in hübschen, durchsichtigen, rothbraunen Prismen. Letztere wurden gepulvert und zur Analyse bei 125° getrocknet.

$C_{26}H_{16}N_3O_7$. Ber. C 67.24, H 3.45, N 12.07.

Gef. » 67.02, » 3.53, » 12.31.

Platindoppelsalz,

aus der wässrigen Lösung des Chlorürs mit Platinchlorkalium gefällt, bildet orangegelbe Flocken, welche schnell gelbroth und krystallinisch werden. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

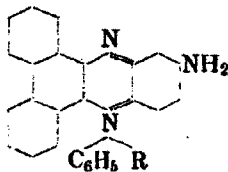
$(C_{26}H_{16}N_3O_7)_2PtCl_6$. Ber. Pt 16.09. Gef. Pt 16.06.

Bichromat gleicht ganz dem Platindoppelsalz und wurde aus der wässrigen Chloridlösung mit Kaliumbichromat gefällt. Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab:

$(C_{26}H_{16}N_3O_7)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 14.90. Gef. Cr_2O_3 14.91.

Versetzt man die gelbrothe, alkoholische Lösung des Chlorürs mit Ammoniak, Anilin oder Natronlauge, so wird sie allmählich heller gelb, wahrscheinlich in Folge Umlagerung der Base in die Carbinolform¹⁾. Substitutionsproducte entstehen dagegen nicht einmal spurenweise.

II. Salze des 2-Aminoflavindulins.



Chlorid, $C_{26}H_{18}N_3Cl$.

10 g Nitrochlorid wurden in warmem Alkohol gelöst, mit einer concentrirten Lösung von 21 g Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade unter Schütteln erwärmt. Die Reduction schreitet bis zum Leukokörper des Amins fort, welcher sich in Form seines hellgelben Zinndoppelsalzes bald zum Theil ausscheidet. Man bringt dieses durch Zusatz von mehr Alkohol und Erwärmen bis zum Sieden in Lösung und versetzt dann unter Abkühlung mit concentrirter, wässriger $FeCl_3$ -Lösung in geringem Ueberschusse. Die Lösung färbt sich tiefviolett und scheidet das Zinndoppelsalz des Farbstoffes in fast schwarzen, körnigen Krystallen grossentheils aus. Auf Zusatz von Wasser und etwas Salzsäure wird die Fällung nahezu vollständig. Zur Verwandlung dieses Doppelsalzes in das Chlorid wird es nach dem Absaugen und Waschen mit ganz verdünnter Salzsäure mit siedendem 50-procentigem Alkohol ausgezogen. Hierbei fällt fast alles Zinn als Hydroxyd aus und wird abfiltrirt. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Kochsalz das Chlorid, welches durch nochmaliges Auflösen in viel siedendem Wasser und Filtriren vom Rest des Zinns befreit wird. Aus dem schwarzvioletten Filtrat krystallisirt es auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure grossentheils in glänzenden, violetschwarzen Nadeln. Aus Alkohol erhält man dagegen metallglänzende, sehr flächenreiche, dicke, kurze Prismen. Zur Analyse wurde es gepulvert und bei 120—125° getrocknet.

$C_{26}H_{18}N_3Cl$. Ber. C 76.56, H 4.42, N 10.30, Cl 8.71.
Gef. » 76.35, » 4.64, » 10.09, » 8.79.

Englische Schwefelsäure löst mit fuchsinrother Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser orange gelb und durch Neutralisiren violett wird.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1043.

Nitrat, $C_{28}H_{18}N_3 \cdot NO_3$.

Dieses in Wasser fast unlösliche Salz fällt in Gestalt schwarzvioletter, mikroskopischer Nadelchen auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure zur Lösung des Chlorids aus, ein Umstand, der zur Bestimmung des Chlors im Filtrat benutzt worden ist. Aus Alkohol erhält man metallisch glänzende, schwarzviolette Blättchen. Zur Analyse wurde das Salz gepulvert und bei $125-130^\circ$ getrocknet.

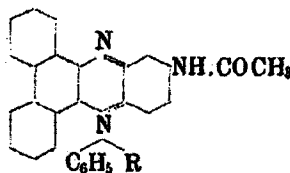
$C_{28}H_{18}N_3O_3$. Ber. N 12.90. Gef. N 12.79.

Platindoppelsalz und Bichromat bilden schwarzblaue bezw. schwarzgrüne, in Wasser so gut wie unlösliche Krystallpulver von normaler Zusammensetzung.

$(C_{28}H_{18}N_3)_2PtCl_6$. Ber. Pt 16.92. Gef. Pt 16.74.

$(C_{28}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 15.85. Gef. Cr_2O_3 15.96.

III. Salze des 2-Acetaminoflavindulins,



Chlorid, $C_{28}H_{20}N_3OCl$. Dieses Salz entsteht leicht, wenn man einige Gramm des Aminochlorids mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die anfangs schwarzviolette Masse wird bald braun und schliesslich gelbroth. Das ausgeschiedene Acetylderivat, welches in Essigsäureanhydrid fast unlöslich ist, wird abgesaugt, in siedendem Wasser gelöst, filtrirt und durch Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure in Gestalt eines anfangs gelatinösen, gelben, bald aber in ziegelrothe Nadelchen übergehenden Niederschlags abgechieden. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt man hübsche, braunrothe, grün metallisch glänzende Nadeln, welche zur Analyse bei 125° getrocknet wurden.

$C_{28}H_{20}N_3OCl$. Ber. C 74.75, H 4.45, N 3.34, Cl 7.89.

Gef. > 74.45, > 4.63, > 3.56, > 7.77.

Englische Schwefelsäure löst mit blauvioletter Farbe, welche auf Zusatz von Wasser in Orange übergeht. Das

Nitrat, $C_{28}H_{20}N_3O \cdot NO_3$, ist in Wasser fast unlöslich, wurde gelegentlich der Chlorbestimmung im Chlorid erhalten und krystallisirt aus Alkohol in hübschen rothen Prismen. Es wurde zur Analyse bei 125° getrocknet.

$C_{28}H_{20}N_4O_4$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.71.

Das Platindoppelsalz und das Bichromat, aus der Lösung des Chlorids auf gewöhnliche Weise erhalten, bilden beide in Wasser unlösliche, anfangs flockige, gelbe, aber schnell in rothe, krystallinische

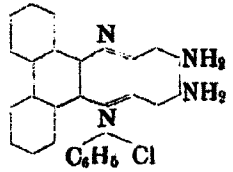
Pulver sich verwandelnde Niederschläge. Beide wurden zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{28}H_{20}N_3O)_2PtCl_6$. Ber. Pt 15.77. Gef. Pt 15.87.

$(C_{28}H_{20}N_3O)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 14.64. Gef. Cr_2O_3 14.89.

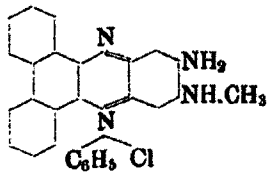
IV. Einwirkung von Aminbasen auf 2-Aminoflavindulin.

1. Einwirkung von Ammoniak. 2,3-Diaminoflavindulin.



Versetzt man die alkoholische Lösung des 2-Aminoflavindulinchlorids mit etwas Ammoniak, so färbt sich dieselbe langsam fuchsinroth, indem gleichzeitig ein pulvriger, schwarzer, in Wasser und Alkohol fast unlöslicher Niederschlag entsteht. Um den rothen Körper zu isoliren, verdunstet man die ganze Flüssigkeit in einer flachen Porzellanschale und zieht den Rückstand wiederholt mit siedendem Wasser aus. Die stark roth gefärbten Auszüge enthalten dennoch nur eine Spur des intensiv rothen Salzes, welches während des Erhaltens vollständig unter Entfärbung der Mutterlauge krystallisirt. Obwohl aus Mangel an Substanz auf eine Analyse verzichtet werden musste, ist dennoch wegen der Analogie mit den in den folgenden Abschnitten beschriebenen Producten der Einwirkung organischer Amine auf Aminoflavindulin an der oben angenommenen Formel jeder Zweifel ausgeschlossen. Englische Schwefelsäure löst mit schön blauer Farbe, welche durch Wasserzusatz in Violet und durch Neutralisiren in Fuchsinroth übergeht. Beim Zusammenschmelzen mit Orthophenyldiamin und Benzoësäure entsteht ein Fluorindin.

2. Einwirkung von Monomethylamin. 2-Amino-3-methylaminoflavindulinchlorid.



Auf Zusatz von der ausreichenden Menge Monomethylamin zur Lösung des Aminoflavindulinchlorids in 50-procentigem Alkohol wird die Flüssigkeit zuerst fuchsinroth und scheidet dann unter theilweiser Entfärbung einen krystallinischen Niederschlag ab, welcher grösstentheils aus dem Chlorid des Einwirkungsproductes besteht. Der Nieder-

schlag wird abgesaugt, wiederholt mit siedendem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure ausgezogen und die vereinigten fuchsinrothen Filtrate mit etwas mehr verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch das reine Chlorid in Gestalt metallgrün glänzender, dunkelvioletter Nadeln ausfällt. Dasselbe löst sich in Wasser und Alkohol mit der gleichen fuchsinrothen Farbe, wie das oben beschriebene Ammoniakderivat, ist jedoch viel leichter löslich. Englische Schwefelsäure löst mit korublumenblauer Farbe, welche auf Wasserzusatz zunächst in Violet und dann in Roth übergeht.

Das bei 125–130° getrocknete Salz gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

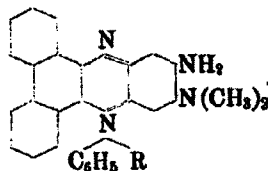
$C_{77}H_{91}N_4Cl$. Ber. Cr 74.22, H 4.81, N 12.62.

Gef. » 74.18, » 4.81, » 12.69.

Das Nitrat wurde als Nebenproduct gelegentlich der Chlorbestimmung erhalten. Es ist in Wasser kaum löslich und krystallisirt aus Alkohol in rothvioletten, grün metallischen Nadeln. Zur Analyse wurde es bei 125° getrocknet.

$C_{77}H_{91}N_4 \cdot NO_3$. Ber. N 15.12. Gef. N 14.98.

3. Einwirkung von Dimethylamin. 2-Amino-3-dimethylaminoflavindulinsalze.



Man verfährt genau, wie vorher angegeben, unter Verwendung von Dimethylamin. Das aus den wässrigen Auszügen des Rückstandes der an der Luft verdunsteten Reactionslösung mit einigen Tropfen Salzsäure ausgeschiedene Chlorid entsteht in beinahe quantitativer Ausbente. Um dasselbe in schönen Krystallen zu erhalten, löst man es in wenig Alkohol und versetzt bis zur beginnenden Krystallisation mit Aether. Man erhält so centimeterlange, prächtig grün glänzende Nadeln, welche in heissem Wasser und in Alkohol leicht mit blauschichtig fuchsinrother Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser über Grünblau und Ultramarinblau in Violetroth übergeht. Zur Analyse wurde das Salz bei 125° getrocknet.

$C_{38}H_{23}N_4Cl$. Ber. C 74.58, H 5.10, N 12.43.

Gef. » 74.45, » 5.26, » 12.38.

Das Nitrat ist in Wasser fast unlöslich, krystallisirt aber aus Alkohol in metallgrünen, blättrigen Krystallen; es wurde zur Analyse bei 130° getrocknet.

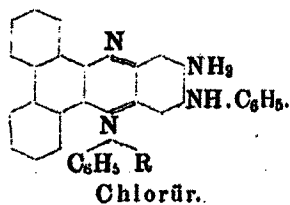
$C_{38}H_{23}N_4 \cdot NO_3$. Ber. N 14.67. Gef. N 14.58.

Das Chloroplatinat ist ein violettes, das Bichromat ein grünes, krystallinisches Pulver. Beide Salze wurden aus dem Chlorür in bekannter Weise erhalten, sind in Wasser unlöslich und wurden zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{28}H_{23}N_4)PtCl_6$. Ber. Pt 15.74. Gef. Pt 15.68.
 $(C_{28}H_{23}N_4)Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 14.61. Gef. Cr_2O_3 14.42.

4. Einwirkung von Anilin.

2-Amino-3-anilino-flavindulinsalze.



Die concentrirte Lösung von 2 g 2-Amino-flavindulinchlorid in 95-procentigem Alkohol wurde mit etwa der doppelten theoretischen Menge Anilin versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich bald violettroth und beginnt, grosse messingglänzende Krystalle abzuscheiden, deren Quantität langsam zunimmt. Nach einigen Tagen hinterlässt die davon abfiltrirte Flüssigkeit beim vollkommenen Eindunsten in einer Porzellanschale einen nur ganz unbedeutenden Rückstand, während die Ausbeute an ausgeschiedenen Krystallen des Anilinkörpers der theoretischen nahe kommt. Zur vollkommenen Reinigung wurde Letztere in 75-procentigem Alkohol siedend gelöst und die Auflösung mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Salzsäure versetzt. Während des Erhaltens krystallisirte dann das Chlorid in grossen, messingglänzenden, blättrigen Krystallen, welche zur Analyse gepulvert und bei 130° getrocknet wurden.

In Wasser ist das Salz unlöslich, leicht löslich dagegen in siedendem, etwas Wasser enthaltendem Alkohol mit violetter Farbe. Englische Schwefelsäure löst schmutzig-grün. Durch langsames Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe zunächst in Blau, dann in Blauviolett und schliesslich in Rothviolett um.

$C_{33}H_{23}N_4Cl$. Ber. C 77.03, H 4.61, N 11.23, Cl 7.12.
 Gef. » 76.58, » 4.67, » 11.17, » 7.43.

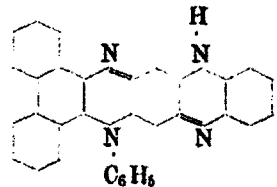
Die Base fiel auf Zusatz von etwas wässriger Natriumcarbonat-Lösung zur Lösung des Chlorürs in 75-procentigem Alkohol so gut wie vollständig in rothbraunen, metallglänzenden, in Wasser ganz unlöslichen Blättchen aus. Dieselbe wurde gepulvert und zur Analyse bei 130° getrocknet. Das Filtrat diente nach Verjagen des Alkohols

zur Chlorbestimmung des Chlorids. Die Analyse der Base zeigte, dass dieselbe in der Anhydrid-Form vorlag.

$C_{29}H_{22}N_4$. Ber. C 83.11, H 4.76, N 12.12.
Gef. » 83.08, 83.09, » 5.01, 4.55, » 12.09.

Bei 290° schmilzt die Base und zersetzt sich gleich darauf unter Verkohlen.

Phenyl-phenanthrophenofluorindin,



Die vorstehend beschriebenen, vier Substitutionsproducte des 2-Aminoflavindulins geben sämtlich Fluorindine, wenn man sie mit Orthodiaminen und Benzoesäure zusammenschmilzt. Am glattesten scheint die Condensation unter Anwendung des Anilinderivates und Orthophenylendiamin zu verlaufen, wobei Anilin abgespalten wird.

0.22 g Anilinochlorid, 0.46 g Orthophenylendiaminchlorhydrat und 10 g Benzoesäure wurden im Paraffinbade zum Sieden erhitzt, die blaue Schmelze nach dem Abkühlen in Alkohol gelöst und mit verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch das Chlorhydrat des gebildeten Fluorindins sehr vollständig in moosgrünen Nadelchen ausfiel. Dasselbe liess sich aus viel siedendem Alkohol, unter Zusatz von Salzsäure nach erfolgter Auflösung, umkrystallisiren und wurde so in dunkel metallgrünen, ziemlich grossen Nadeln erhalten, welche zur Analyse bei 120' getrocknet wurden.

$C_{29}H_{21}N_4Cl$. Ber. Cl 7.15. Gef. Cl 7.32.

In Wasser ist das Salz unlöslich, dagegen löst siedender Alkohol, wenn auch schwierig, mit dunkelblauer, etwas grünstichiger Farbe. Auf Zusatz von Ammoniak zur alkoholischen Lösung färbt sich diese violett und die Base scheidet sich in rothvioletten Flocken aus, welche aber alsbald in flimmernde, goldglänzende, mikroskopische Blättchen übergehen. Dieselben sind in Alkohol nur spurenweise löslich. Englische Schwefelsäure löst mit blaugrüner Farbe, welche durch Verdünnen in Kornblumenblau übergeht. Leider stand zur weiteren Untersuchung Substanz nicht mehr zur Verfügung.

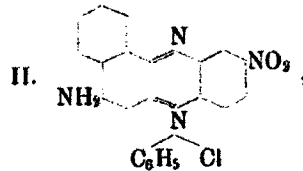
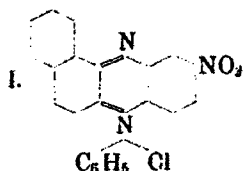
Experimenteller Theil.

B. Ueber das Verhalten des 2-Nitrophenyl-naphthophenazoniums und des entsprechenden Aminokörpers gegenüber der substituierenden Wirkung der Aminbasen.
(Gemeinsam mit Hrn. Ch. Valencien.)

1. Einwirkung von Aminen auf 2-Nitro-phenyl-naphthophenazonium.

1. Einwirkung von Ammoniak.

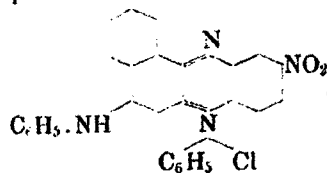
Das zu den Versuchen nöthige Chlorid der in der Ueberschrift genannten Azoniumverbindung (I) wurde nach dem früher ¹⁾ beschriebenen Verfahren durch Entazotirung des 2-Nitro-Rosindulins (II),



dargestellt. Dasselbe verwandelte sich unter dem Einflusse alkoholischen Ammoniaks wieder in das gleiche 2-Nitro-Rosindulin, aus welchem es erhalten war. Zu dem Versuche diente das früher beschriebene Eisendoppelsalz, welches in wässrigem Alkohol gelöst und mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt wurde. Die gelbbraune Lösung färbte sich bald blutroth, während Eisenhydroxyd ausfiel. Nach einigen Tagen wurde aufgeköcht, von dem Ungelösten abfiltrirt, der Alkohol durch Kochen verjagt, nochmals filtrirt und das blutrothe Filtrat heiss mit verdünnter Salzsäure versetzt. Fast sogleich krystallisirte ein Chlorid in metallgrünen, glitzernden Kryställchen fast vollständig aus, welches sich nach dem Absaugen in allen Eigenschaften mit 2-Nitrorosindulinchlorid identisch erwies.

2. Einwirkung von Anilin.

Dieser Versuch wurde ebenso ausgeführt unter Anwendung eines kleinen Anilinüberschusses. Das erhaltene Chlorid des Anilinderivats, sowie die zugehörige gut krystallisirte Base zeigten sich identisch mit dem synthetisch dargestellten Product aus 4-Anilino- β -naphthochinon mit Nitrophenyl-*o*-phenyldiamin. Nach letzterer Bildungsweise ²⁾ kommt dem Körper die nachstehende Formel III zu.



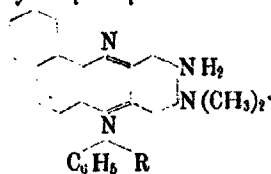
¹⁾ Diese Berichte 30, 2637.

²⁾ Rademacher, Thésedoctorat. Berlin W. Impr. Sayffaerth, Bülowstr. 57.

Aminbasen wirken demnach auf 2-Nitrophenyl-naphtophenazonium substituierend im Naphtalinkern ein, woraus man schliessen wird, dass dieser chinoid ist.

II. Einwirkung von Aminen auf 2-Aminophenyl-naphtophenazonium.

I. Einwirkung von Dimethylamin. 2-Amino-3-dimethylaminophenyl-naphtophenazonium-Salze.



Nitrat, $C_{24}H_{21}N_4 \cdot NO_3$.

Das weiter unten beschriebene Zinn-doppelsalz des 2-Aminophenyl-naphtophenazoniums wurde in 80-procentigem Alkohol suspendirt und Dimethylamin in deutlichem Ueberschuss zugesetzt. Die anfangs violette Flüssigkeit färbt sich zuerst gelbgrün und gleich darauf violettblau, welche letztere Färbung nunmehr langsam in Fuchsinroth übergeht. Tritt keine Aenderung der Nuance mehr ein, so wird von dem ausgeschiedenen Zinnhydroxyd abfiltrirt und das Filtrat nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in einer flachen Porzellanschale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der dunkelrothe Rückstand wird wiederholt mit siedendem Wasser ausgezogen und die vereinigten Filtrate mit festem Salpeter ausgesalzen. Das ausgeschiedene Nitrat wird in wenig siedendem Wasser gelöst, durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zum Krystallisiren gebracht und schliesslich zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so metallgrüne Nadeln, welche sich in Wasser und Alkohol mit fuchsinrother Farbe auflösen. Auf Zusatz von viel verdünnter Mineralsäure wird die Lösung violettblau unter Bildung des zweisäurigen Salzes. Zur Analyse wurde das gepulverte Nitrat bei 110° getrocknet.

$C_{24}H_{21}N_4 \cdot NO_3$. Ber. N 16.39. Gef. N 16.30.

Verwendet man zur Darstellung dieses Productes das nach dem früher beschriebenen Verfahren ¹⁾ dargestellte Chlorid oder auch Zinn-doppelsalz des 2-Aminophenyl-naphtophenazoniums, so wird dessen violettblaue alkoholische Lösung direct langsam fuchsinroth, ohne dass die rothviolette und grüngelbe Zwischenfarbe auftritt. Man erhält indessen in beiden Fällen das gleiche Endproduct. Eine Erklärung dieser Beobachtungen ist weiter unten gegeben.

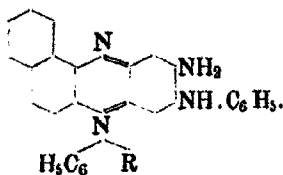
Bichromat bildet ein dunkel violettbraunes, in Wasser fast unlösliches Krystallpulver. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{24}H_{21}N_4)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 16.15. Gef. Cr_2O_3 16.04.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2640.

Platindoppelsalz. Dunkelbraunes, metallglänzendes, krystallinisches Pulver, in Wasser unlöslich. Zur Analyse bei 110° getrocknet. $(C_{21}H_{21}N_2)_2PtCl_6$. Ber. Pt 17.12. Gef. Pt 17.45.

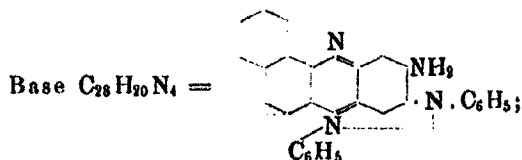
2. Einwirkung von Anilin. 2-Amino-3-anilino-phenylnaphthophenazonium-Verbindungen:



Chlorür, $C_{28}H_{21}N_4Cl$. Darstellung ähnlich wie die des vorhergehenden Körpers. Die mit Anilin versetzte, alkoholische Lösung des Aminochlorürs färbt sich langsam violettroth und scheidet metallgrün glänzende Krystalle des Substitutionsproductes aus. Dieselben wurden zur Reinigung einmal aus Alkohol von 90 pCt. umkrystallisirt und bei 130° getrocknet.

$C_{28}H_{21}N_4Cl$. Ber. C 74.91, H 4.63, N 12.49, Cl 7.92.
Gef. » 74.21, » 5.02, » 12.50, » 8.01.

In Wasser ist das Salz fast unlöslich, ziemlich gut löslich in Alkohol mit fuchsinrother Farbe; englische Schwefelsäure löst grünlichblau, durch Verdünnen mit Wasser zuerst ultramarinblau, dann violettroth.

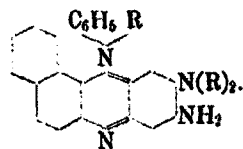


dieselbe fällt aus der wässrig-alkoholischen Lösung des Chlorürs auf Zusatz von Natriumcarbonat-Lösung sehr vollständig in rothbraunen, grün metallisch glänzenden Krystallen aus, welche nach dem Trocknen bei 120° der Anhydrid-Form entsprechen.

$C_{28}H_{20}N_4$. Ber. C 81.85, H 4.85, N 13.59.
Gef. » 81.43, » 5.16, » 13.64.

Die vorstehend beschriebenen Einwirkungsproducte der Amine auf 2-Aminophenylnaphthophenazonium gleichen in sämmtlichen Reactionen ausserordentlich sowohl den in Theil I dieser Arbeit beschriebenen Substitutionsproducten des 2-Amino-flavindulins, als auch den früher ¹⁾ beschriebenen isomeren Körpern, welche durch Einwirkung von Aminen auf 2-Aminophenylisonaphthophenazonium-Salze entstehen und denen die folgende Formel zukommt:

¹⁾ Diese Berichte 31, 3102.



Schon dieser Umstand spricht dafür, dass auch bei der Einwirkung von Aminen auf 2-Aminophenylnaphtphenazonium der Eingriff im Benzolkern in *o*-Stellung zu Amino und in *p*-Stellung zum dreiwertigen Azinstickstoff erfolgt. Direct bewiesen wird diese Annahme durch die Beobachtung, dass diese Diamine durch Zusammenschmelzen mit Benzoesäure und *o*-Phenylendiamin mit Leichtigkeit Fluorindine liefern, demnach *o*-Diamine sind. Diese Fluorindine werden jedoch bei anderer Gelegenheit beschrieben werden.

Man wird demnach schliessen dürfen, dass im 2-Aminophenylnaphtphenazonium, wenigstens in dessen stabiler Form, löslich in Alkohol mit violettblauer Farbe, nicht der Naphtaliukern, sondern der gegenüberstehende Benzolkern chinoid ist.

Existenz zweier isomerer Formen der Salze des 2-Aminophenylnaphtphenazoniums.

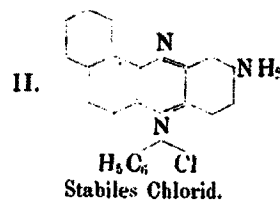
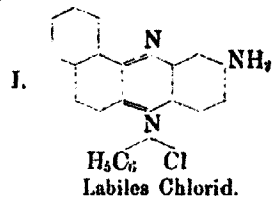
Wenn man das Zinndoppelsalz oder das Chlorid des 2-Aminophenylnaphtphenazoniums nach dem früher beschriebenen Verfahren darstellt¹⁾, so erhält man Producte, welche in Wasser mit schmutzig violetter und in Alkohol mit blauer Farbe löslich sind, beim Kochen dieser Lösungen keine Veränderung erleiden und deren blaue alkoholische Lösung auf Zusatz von Aminen, z. B. Dimethylamin, momentan ebenfalls ohne Veränderung bleibt, um darauf langsam fuchsinroth zu werden.

Ganz anders dagegen verhält sich das Zinndoppelsalz des 2-Aminophenylnaphtphenazoniums, welches unter sorgfältiger Vermeidung von Temperaturerhöhung durch Reduction des Nitrokörpers mit salzsaurem Zinnchlorür erhalten wird. Trägt man das fein vertheilte Eisendoppelsalz oder das Chlorid des Nitrokörpers unter gutem Rühren in eine auf 0° abgekühlte Lösung der theoretischen Menge Zinnchlorür in verdünnter Salzsäure ein, so wird das anfangs gelbbraune Pulver langsam dunkelbraun violet, ohne in Lösung zu gehen. Nach 12 Stunden ist die Reduction beendet und das Product verändert sein Aussehen nicht weiter. Dasselbe zeigt nun nach dem Abfiltriren und Abwaschen mit kleinen Mengen Eiswasser die folgenden Reactionen. Es löst sich in Wasser und Alkohol mit rothvioletter Farbe. Versetzt man die kalte alkoholische Lösung mit Dimethylamin, so wird dieselbe momentan grünlichgelb, um gleich darauf in Blau umzuschlagen. Letztere Nuance geht dann langsam in Fuchsinroth über, indem Substitution erfolgt. Erhitzt man dagegen die kalt bereitete, alkoholische Lösung kurze Zeit zum Sieden, so wird dieselbe ebenfalls blau und nun nach

¹⁾ loc. cit.

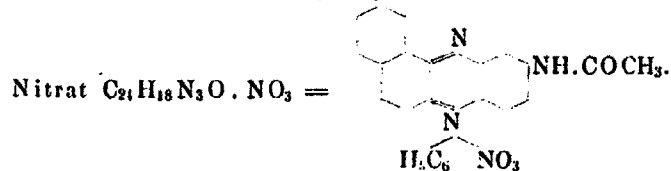
Dimethylamin-Zusatz direct roth, ohne Auftreten der grüngelben Zwischenstufe. Eine Erklärung der beschriebenen Erscheinungen scheint uns im Folgenden zu liegen. Wie das Verhalten des 2-Nitrophenyl-naphthophenazoniums gegenüber der substituierenden Wirkung der Aminbasen zeigt, enthält dieser Körper die chinoiden Bindungen auf der Naphthalin-Seite. Nimmt man nun an, dass bei der gemässigten Reduction in der Kälte diese Bindungen ihre Lage beibehalten, so muss ein Amin der untenstehenden Constitutionsformel I resultiren, welches in seinen Eigenschaften gewisse Unterschiede aufweisen wird von demjenigen Amin, der Formel II, welches in der Hitze entsteht, und durch Amine ohne Bildung von Zwischenproducten direct im Benzolkern substituiert wird, also die chinoiden Bindungen auf der Benzolseite enthalten wird.

Nun sind in der That die Eigenschaften des in der Kälte entstehendenamins solche, wie man sie nach Vorstehendem wohl erwarten kann. Es ist labiler Natur und geht leicht in das stabilere Isomere über. Diese Umwandlung kann sowohl durch Erwärmen wie durch den Einfluss starker Basen bewirkt werden, welche vor der substituierenden Einwirkung immer zuerst die Umlagerung hervorrufen. Wir glauben daher, dass den beobachteten Erscheinungen, im Einklang mit der Hypothese von der Verlegbarkeit der Doppelbindungen, vorläufig wohl am besten durch die beiden folgenden Formeln Rechnung getragen wird.



Wir haben nun weiter versucht, neue Beweise zu finden und zu diesem Zwecke die beiden, auf verschiedenem Wege erhaltenen Zinn-doppelsalze in der Kälte mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, jedoch ein und dasselbe Acetylderivat erhalten, welches durch Verseifen ausschliesslich das stabile Isomere lieferte, also auch wahrscheinlich diesem in der Constitution entspricht.

2-Acetaminophenyl-naphthophenazonium-Salze.



Das Chlorid des Aminokörpers wurde mit 1 Mol.-Gew. gepulvertem Natriumacetat gemischt und mit wenig Essigsäureanhydrid 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der rothe Krystallbrei

wurde abgesaugt, mit etwas Aether gewaschen, in siedendem Wasser gelöst und einige Tropfen verdünnter Salzsäure hinzugefügt. Das in feinen, ziegelrothen Nadelchen ausfallende Chlorid wurde abgesaugt, nochmals in Wasser gelöst und durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure das in Wasser nahezu unlösliche Nitrat, ebenfalls feine, rothe, verfilzte Nadelchen, ausgefällt. Dieses wurde nach dem Abfiltriren und Waschen mit Wasser zur Analyse bei 110—120° getrocknet.

$C_{21}H_{18}N_4O_4$. Ber. C 67.60, H 4.22, N 13.14.

Gef. » 67.30, » 4.53, » 13.21.

Englische Schwefelsäure löst das Chlorid mit schmutzig-violetter Farbe, welche auf Wasserzusatz in Ziegelroth übergeht. Die alkoholische Lösung ist ziegelroth mit deutlicher gelber Fluorescenz. In ganz gleicher Weise wurde das Acetylderivat aus dem kalt bereiteten, labilen Zinndoppelsalz des 2-Aminophenylnaphtophenazoniums dargestellt. Dasselbe war mit dem beschriebenen in jeder Beziehung identisch.

Genf, 14. Januar 1900. Universitäts-Laboratorium.

52. Richard Willstätter und Adolf Bode: Ueber Alkalisalze von Amidoketonen.

(XIV. Mittheilung über »Ketone der Tropingruppe«.)

(Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 24. Januar.)

Bei einer Reihe von Versuchen über die Condensation des Tropinons mit Aldehyden und Säureestern wurde beobachtet, dass in diesem Amidoketon die dem Carbonyl benachbarten Methylengruppen durch den basischen Charakter der Verbindung keine Einbusse an Reactionsfähigkeit erleiden; ebenso wie bei stickstofffreien Ketonen, liess sich die Condensation mit Oxalsäureester und mit Ameisensäureester mit Hilfe von Natriumäthylat oder von metallischem Natrium bewirken. Hierdurch war die Frage nahegelegt, ob das Tropinon auch mit Alkalimetall allein in der nämlichen Weise reagirt wie stickstofffreie Ketone: in der That hat es sich gezeigt, dass Tropinon und ebenso andere Amidoketone, beispielsweise Triacetonamin, unter der Einwirkung der Alkalimetalle bei Gegenwart indifferenten Lösungsmittel, ferner sogar mit Aetzkalkalien unter gewissen Bedingungen, Alkalisalze liefern. Dieselben ähneln in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten im grossen Ganzen dem Natriumcampher und

den Natriumsalzen einer Reihe von Ketonen und Aldehyden, welche E. Beckmann und Th. Paul¹⁾ eingehend untersucht haben.

Verhalten von Tropinon gegen Natrium und Kalium.

Lässt man die für 1 Atom Metall berechnete Menge Natrium oder Kalium auf Lösungen von Tropinon in wasserfreiem Aether oder Benzol einwirken, so beginnt zwar sofort die Abscheidung des Alkalisalzes, aber es bedarf stundenlangen Kochens am Rückflusskühler, um die Reaction zu Ende zu führen. Viel empfehlenswerther ist es, mit einem Ueberschuss von Alkalimetall zu arbeiten; wir wenden das Siebenfache der berechneten Menge von Natrium in Drahtform an und lassen die Einwirkung anfangs unter Eiskühlung, später bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden, wobei ein bis zwei Stunden gewöhnlich genügen. Für den Process und die Isolirung bedienen wir uns, um den Zutritt von Luft und Feuchtigkeit zu verhüten, des von Beckmann und Paul beschriebenen Apparates, bei welchem nur mit Rücksicht auf den freiwerdenden Wasserstoff der eingeschlossene Glasstopfen durch einen Stopfen mit Bunsen'schem Ventil ersetzt werden muss. Während nämlich, z. B. bei der Einwirkung von Natrium auf Campher und andere Ketone, der gebildete Wasserstoff verbraucht wird, indem die Hälfte des Ketons Reduction erleidet, wird unter den gleichen Bedingungen Tropinon, das sich wohl in feuchter ätherischer Lösung ganz langsam durch Natrium reduciren lässt²⁾, kaum angegriffen, sondern der Wasserstoff in Freiheit gesetzt: weder in den ätherischen Laugen noch in dem entstehenden Salze haben wir neben Tropinon eine bemerkliche Menge von ψ -Tropin oder Tropin angetroffen.

Das Natriumsalz (und das Kaliumsalz) des Tropinons scheidet sich in Form eines schwach gelblich gefärbten, feinen Pulvers beinahe quantitativ aus; es ist in Aether, Benzol und Ligroin so gut wie unlöslich und erweist sich als überaus luftunbeständig; namentlich zieht es mit grösster Begierde Kohlensäure und Feuchtigkeit an. Bei den Analysen haben wir in Folge dessen die bei ähnlichen Metallsalzen mitgetheilten Erfahrungen bestätigt gefunden; wiewohl es uns bei sorgfältigen Versuchen fast nie gelungen ist, Präparate von constanter, richtiger Zusammensetzung zu gewinnen, können wir doch aus zahlreichen Bestimmungen sicher folgern, dass das Amidoketon ein Atom Alkalimetall bindet. Gewöhnlich enthielten die Salze etwas Natrium-

¹⁾ E. Beckmann, diese Berichte 22, 912; E. Beckmann und Th. Paul, Ann. d. Chem. 266, 1; E. Beckmann und G. Schliebs, Ann. d. Chem. 289, 71.

²⁾ Willstätter, diese Berichte 29, 941.

carbonat und auch freies Natrium, und die Differenzen in der Zusammensetzung betragen meist mehrere Procente.

$C_8H_{12}NONa$. Ber. Na 14.29, N 8.70.

Gef. I. » 14.32, II. 16.63, III. 16.38, » 6.72.

$C_8H_{12}NOK$. Ber. K 21.91. Gef. K 24.03.

Die Schwerlöslichkeit dieser Alkalisalze machte es unmöglich, ihr Molekulargewicht durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung in ätherischer oder Benzol-Lösung zu ermitteln, und wir mussten auch darauf verzichten, nach dem Vorgang von Beckmann und Schliebs die durch Auflösen von Natrium in dem selbst als Lösungsmittel dienenden Keton hervorgerufene Siedepunktsteigerung zu bestimmen, da das Tropinon längeres Erhitzen zum Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck nicht verträgt. Tropinonnatrium löst sich unter starker Erwärmung mit dunkelbrauner Färbung in Wasser, wobei sich ölige Base abscheidet; dieselbe wurde mit Wasserdampf abgetrieben und aus dem Destillat in Form des charakteristischen pikrisauren Salzes abgeschieden, welches sich bei fractionirter Krystallisation als völlig einheitliches, reines Tropinonpikrat erwies.

Ebenso wie Tropinon reagiren mit Natrium bei Gegenwart indifferenten Lösungsmittel Triacetonamin, das sich in der Kälte langsam in Form eines gelblichen Salzes abscheidet, *N*-Methylgranatonin (Pseudopelletierin), ferner ein Dimethylamidosuberone, welches erst bei anderer Gelegenheit beschrieben werden soll, und andere Amidoketone.

Einwirkung von Aetzkali auf Tropinon in der Wärme.

Wenn man Tropinon mit Aetzkali oder Aetznatron erwärmt oder es in geschmolzenes Alkali einträgt, so wird es sofort quantitativ in Form seines Alkalisalzes gebunden¹⁾, ohne weitergehende Veränderung zu erleiden.

Wir haben 100 g Stangenkali durch Erhitzen im Silbertiegel von Wasser befreit und dann auf 130–160° abkühlen lassen; nun wurde unter Umrühren 10 g geschmolzenes Tropinon eingetragen: dasselbe verwandelte sich momentan in eine körnige Salzmasse, sodass weder durch den Geruch, noch mit Hilfe von Curcumapapier beim Umrühren oder weiteren Erhitzen die Base nachzuweisen war, die sich auch in geringer Menge in Folge ihrer Flüchtigkeit verrathen würde. Dass das Tropinon von dem Aetzkali ohne weitere Veränderung, also salzartig gebunden wird, zeigte sich beim Auflösen in Wasser: es schied sich als braunes Oel wieder ab, wurde durch Wasserdampfdestillation gereinigt und zur Identificirung in das Pikrat übergeführt, das in homo-

¹⁾ Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Amidoketon vom Campher.

genem Zustand und in sehr guter Ausbeute isolirt wurde (Schmp. unter Zersetzung ca. 220°).

Das nämliche Verhalten gegen heisses Aetzkali zeigen u. A. Triacetonamin und *N*-Methylgranatonin.

Verhalten von Tropinon gegen Alkali in ätherischer Lösung.

Auch beim Digeriren von Tropinon in ätherischer Lösung in der Kälte mit Stangenkali oder Natron, bildet sich — allerdings meist nur in untergeordneter Menge — das Alkalisalz des Amidoketons, welches unter diesen Bedingungen bei längerem Stehen theilweise Umwandlung in die Salze mehrerer Carbonsäuren der Pyrrolidinreihe erfährt. Befindet sich aber nur wenig Tropinon in sehr verdünnter Lösung mit viel zerkleinertem Aetzkali einige Zeit zusammen, so wird es der Lösung fast vollständig entzogen. Man kann daher ätherische Lösungen solcher Amidoketone nicht ohne Verlust mit Aetzkali trocknen.

Nachdem wir z. B. 55 g feuchtes Tropinon in 7 Portionen von 5–10 g in 30–60 g Aether mit der zehnfachen Menge Stangenkali in kleinen Stückchen 6 Wochen lang in verschlossenen Gefässen digerirt hatten, konnten nur 36.4 g Tropinon durch Absaugen der ätherischen Lösung und Nachwaschen mit viel wasserfreiem Aether unverändert isolirt werden. Dem Aetzkali aber war eine beträchtliche Menge eines voluminösen, weissen Pulvers beigemischt, das einen eigenthümlichen, an Hummer erinnernden Geruch und beim Erhitzen starke Pyrrolreaction zeigte; diese Salzmasse gab bei der Wasserdampfdestillation noch 4.6 g Tropinon ab, das also in Form seines Kaliumsalzes vorgelegen hatte. Beim Durchleiten des Wasserdampfes war ein Theil des Kaliumsalzes zurückgeblieben; die alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, völlig zur Trockne gedampft und dann durch Extrahiren mit absolutem Alkohol 11.4 g eines syrupösen Chlorhydrats gewonnen; dasselbe erwies sich als ein Gemenge verschiedener Abbauproducte des Tropinons. Dieselben bilden sich regelmässig, aber in schwankenden Meugen, aus dem Alkalisalz des Tropinons; wir haben die Untersuchung dieser Spaltungssäuren noch nicht zu Ende geführt, sondern vorläufig nur constatirt, dass einen wesentlichen Antheil derselben Tropinsäure ausmacht.

Das syrupöse Chlorhydrat wurde durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure esterificirt; aus dem Gemenge der Aethylester liess sich durch fractionirte Destillation im Vacuum der Tropinsäureäthylester isoliren, als ein farbloses Oel vom Sdp. 160° bei 18.5 mm Druck (Therm. im Dampf bis 70°), welches in kaltem Wasser leicht, in warmem schwer löslich ist.

I. 0.1924 g Sbst.: 0.4195 g CO₂, 0.1486 g H₂O. — II. 0.1875 g Sbst.: 0.4055 g CO₂, 0.1466 g H₂O.

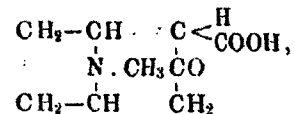
C₁₀H₂₁O₄N. Ber. C 59.26, H 8.64.
Gef. » 59.46, 58.99, » 8.58, 8.69.

Zur sicheren Identificirung wurde der so gewonnene Tropinsäure-ester mit einem Präparat verglichen, das aus dem Product der Oxydation von Tropin mit Chromsäure bereitet war, auch haben wir eine Portion des Esters mit Barytwasser verseift und so die wohlbekannte Tropinsäure erhalten.

Mit einer Untersuchung des Verhaltens der Alkalisalze von Amidoketonen gegen Kohlensäure und gegen Jodmethyl sind wir zur Zeit beschäftigt; durch diese vorläufige Mittheilung möchten wir uns die ungestörte Fortsetzung der Arbeit sichern.

Anhang: Ueber Tropinon aus Ecgonin.

In einer Arbeit: »Ueber die Constitution des Ecgonins«, haben R. Willstätter und W. Müller¹⁾ mitgetheilt, dass sich das Ecgonin durch Oxydation mit Chromsäure in Tropinon überführen lässt. Es war uns von Interesse, das optische Verhalten des so gewonnenen Ketons zu untersuchen, und wir haben zu diesem Zwecke ein aus *l*-Ecgonin bereitetes Präparat von Tropinon zur völligen Reinigung im Vacuum destillirt: dasselbe erwies sich in wässriger Lösung als optisch inactiv²⁾. Diese Beobachtung erscheint bemerkenswerth, da C. Liebermann³⁾ gefunden hat, dass *l*- und *d*-Ecgonin bei der Oxydation mit Chromsäure rechtsdrehende Tropinsäure ($[\alpha]_D = +14.8^\circ$) liefern. Wie bereits die Versuche von Willstätter und Müller vermuthen liessen, tritt das Tropinon nicht als Zwischenproduct der Oxydation des Ecgonins zur Tropinsäure auf, sondern es lässt sich durch Ketonspaltung aus einer höchst wahrscheinlich intermediär entstehenden β -Ketonsäure folgender Formel:



isoliren. Letztere enthält ebenso wie Anhydroecgonin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom weniger als Ecgonin und muss noch optisch activ sein; aus dieser Ketonsäure wird durch Abspaltung von Kohlen-

¹⁾ Diese Berichte 31, 2655.

²⁾ Zur Prüfung diente eine in 20 ccm 0.66 g Tropinon enthaltende Lösung im 2 dm-Rohr.

³⁾ Diese Berichte 24, 606.

58. Joh. Pinnow: Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in wässriger Lösung.

[Aus dem chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 18. Januar.)

Menschutkin¹⁾ zeigte, dass Essigsäureanhydrid und Wasser sich nicht plötzlich zu Essigsäure vereinigen, sondern dass die Reaction je nach den beiderseitigen Mengenverhältnissen und der Temperatur mehr oder weniger Zeit erfordert. Daher konnte Hinsberg²⁾ das Essigsäureanhydrid zur Acetylierung aromatischer Basen in wässriger Lösung oder Suspension verwenden. Es ist indessen, wie nachstehende Versuche beweisen, nicht nöthig, nach Hinsberg's Vorschrift unter Eiskühlung zu arbeiten und das Anderthalbfache bis Doppelte der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid zu nehmen; auch die Isolirung der freien Basen lässt sich umgehen, wofern man der Lösung des Chlorhydrates die zur Bindung der Salzsäure nöthige Menge Natriumacetat beimischt. Soll beispielsweise das mit Zinn und Salzsäure erhaltene Reductionsproduct eines Nitrokörpers in sein Acetyl-derivat übergeführt werden, so wird die vom Zinn befreite Lösung bis auf einen kleinen Rest eingedampft, mit Soda neutralisirt, eine gesättigte Natriumacetatlösung in berechneter Menge und gleich darauf unter gutem Schütteln der Lösung Essigsäureanhydrid zugegeben. Der Neutralitätspunkt lässt sich gewöhnlich an einem Farbumschlag der durch Spuren von Oxydationsproducten gefärbten Flüssigkeit erkennen. Für die Berechnung des Natriumacetats möge angenommen werden, dass 85 pCt. der nach der Theorie erhältlichen Menge Chlorhydrat sich in Lösung finden. Asymmetrische Triamine der Benzolreihe binden nur 2 Moleküle Salzsäure³⁾ und benöthigen nur 2 Moleküle Acetat. Essigsäureanhydrid hatte ich bisher auf jede primäre oder secundäre Amidogruppe ein Molekül, vermehrt um höchstens 5 pCt. der theoretischen Menge, zugefügt, obschon für Triamine 2 Moleküle zu genügen scheinen. Denn nach den seitherigen Erfahrungen mit Polyaminen der Benzolreihe, welche eingehend erst in einer späteren Abhandlung mitgetheilt werden sollen, werden nicht alle Gruppen acetyliert, sobald zwei derselben benachbart sind. Der Verwendbarkeit der Methode zur Isolirung und Charakterisirung solcher Polyamine, welche zumal in unreinem Zustande sehr zur Oxydation neigen, würde dadurch kein Abbruch gethan.

¹⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 21, 192.

²⁾ Diese Berichte 23, 2962.

³⁾ Hinsberg, diese Berichte 19, 1253. Joh. Pinnow u. M. Wegner, diese Berichte 30, 1112.

Die Ausbeuten sind befriedigend. Aus 28.6 g α -Dinitrodimethylanilin wurden gelegentlich des ersten Versuches dieser Art 20.6 g gereinigtes α -Diacetyldiamidodimethylanilin erhalten, während frühere Versuche, bei denen das Diamidodimethylanilin in Aether aufgenommen und in vacuo fractionirt werden musste, aus der gleichen Menge nur bis 9.3 g geliefert hatten.

Basen, welche in der theoretischen Menge verdünnter Essigsäure sich nicht lösen, wie Methyltoluidin, müssen bei der Acetylierung in der Suspension kräftig geschüttelt oder in concentrirter Säure gelöst werden. Die Methode eignet sich auch zur Darstellung des α -Acetnaphtalids, welches beim Kochen von α -Naphtylamin mit Essigsäureanhydrid nur verunreinigt durch Diacetnaphtalid erhalten wird. 1 g Naphtylamin wurde in 5.5 ccm Essigsäure von 50 pCt. gelöst und mit 1 g Essigsäureanhydrid versetzt. Die Flüssigkeit trübte sich nach wenigen Secunden und erstarrte zu einem Brei von Acetnaphtalid. Es wurden 1.27 g = 98 pCt. der Theorie nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 158–159° (unc.), nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 158–158.6°, nach dem (verlustreichen) Umkrystallisiren aus Methylalkohol-Benzol bei 159–159.6°, während Biedermann und Andreoni¹⁾ 159° angeben. Das α -Acetnaphtalid wurde also gleich in reinem Zustande erhalten, trotz des Ueberschusses an Anhydrid.

Um die Ausnutzung des Essigsäureanhydrids zu bestimmen, wurde eine essigsäure Anilinlösung von 1 pCt. unter Verwendung von Lakmus als Indicator mit $\frac{1}{10}$ -norm. Alkali titirt. Lauge wurde so lange hinzugefügt, bis die Farbe in Blau umgeschlagen war, was mittels einer Vergleichsflüssigkeit sich feststellen liess. Dann wurde ein mit einer bekannten Menge Essigsäureanhydrid gefülltes Kügelchen unter einer bestimmten Zahl ccm der Anilinlösung zertrümmert, das Ganze schnell durchgemischt und von Neuem der Essigsäuregehalt in 10 ccm Flüssigkeit titirt. Schied sich Acetanilid aus, so musste vor dem Abmessen dieser 10 ccm durch ein trocknes Filter filtrirt werden. Zur Berechnung seien die Anzahl ccm Lauge, welche das auf 10 ccm Anilinlösung entfallende Anhydrid verbrauchen würde, wenn kein Acetanilid entstände, mit 2a, die ccm, welche zur Absättigung der ursprünglich in 10 ccm Lösung befindlichen Essigsäure nöthig waren, mit b, die nach der Acetylierung von 10 ccm Lösung verbrauchten mit c bezeichnet. Der letzte Werth setzt sich zusammen aus b, a (weil 1 Mol. Essigsäure nach der Gleichung $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ entstehen muss) und der Menge Essigsäure, welche dem nicht aus-

¹⁾ Diese Berichte 6, 342.

genutzten Anhydrid entspricht. Berechnet wurden die Procente Ausnutzung nach der Formel

$$\frac{(2a + b - c) 100}{a}$$

Bei den Versuchen mit Anilinacetat wurde stets ein Ueberschuss desselben verwandt. Die Volumzunahme durch das beigemischte Anhydrid wurde vernachlässigt, weil diese ohne Einfluss auf das Ergebniss der Versuche, die vollständige Ausnutzung des Anhydrids, ist.

Temp.	10 ccm Anilinlösung = $\frac{1}{10}$ -n. KOH	Angewandte ccm Anilin- lösung	Anhydrid in g	c	Ausnutzung
20°	13.5	35	0.1796	18.55	99.6 pCt.
20°	13.5	30	0.2787	22.65	99.5
40°	14.7	25	0.2381	24.2	98.4
50°	14.7	25	0.2319	23.7	101

Zum zweiten Versuche waren statt 30 ccm 30 g Anilinlösung genommen und in diesen 9 g Kochsalz gelöst worden; zur zweiten Titration dienten dementsprechend 13 g Flüssigkeit. Der Versuch sollte darthun, dass Sättigung der Lösung mit Kochsalz, womit man für gewöhnlich zu rechnen haben wird, die Acetylierung ebensowenig beeinflusst, wie erhebliche Steigerung der Temperatur.

Im Anschluss hieran sei noch auf die überraschende Erscheinung verwiesen, dass Anilinchlorhydrat acetyliert wird — also unter Freiwerden von Salzsäure — und selbst ein erheblicher Ueberschuss von dieser die Acetylierung nicht gänzlich verhindert. Die Ausnutzung des Essigsäureanhydrids ist in diesem Falle abhängig von seinem Verhältnisse zum Anilin, ferner von einem etwaigen Ueberschuss an Salzsäure, aber — nach den seitherigen Versuchen — nicht von der Concentration der Anilinchlorhydratlösung.

Es wurden 5.58 g Anilinchlorhydrat zu 100 ccm gelöst und von dieser Lösung, gemäss den Angaben nachstehender Tabelle, Theile mit Wasser oder mit Wasser und einer Salzsäure, welche in Bezug auf diese gleich concentrirt war wie die Anilinchlorhydratlösung, oder mit Salzsäure allein verdünnt. Die Versuche wurden sämtlich bei 15—20° ausgeführt. Nach Zugabe des Anhydrids blieb die Flüssigkeit im bedeckten Gefäss 1—2 Stunden vor der zweiten Titration stehen.

Da die Mengen Anhydrid im Vergleich zu den Versuchen mit Anilinacetat grösser gewählt wurden, fällt die durch das Anhydrid bewirkte Volumvermehrung in's Gewicht und muss bei Berechnung

der Ausnutzung berücksichtigt werden, will man vergleichbare Werthe erhalten. Die obige Formel wird daher ersetzt durch den Ausdruck $(2a' + b' - c') \cdot 100$. In diesem bedeuten $2a'$ und b' die Anzahl cem

$\frac{1}{10}$ -normal Lauge, welche zur Neutralisation der Gesamtmenge Essigsäure bezw. Salzsäure nöthig wären, ebenso c' die nach der Acetylierung von 10 cem Flüssigkeit verbrauchte Lauge, umgerechnet auf das ganze Volumen. Die letzte Zahl wird gefunden nach der Gleichung

$$c' = \frac{(d + g/1.07) \cdot c}{10}$$

c sind wieder die zur Neutralisation von 10 cem Lösung dienenden cem Lauge, d die angewandten cem Chlorhydratlösung, g das Essigsäureanhydrid in g ausgedrückt. Welche Verschiebung das Vernachlässigen der Volumvermehrung verursachen würde, lehrt ein Vergleich der corrigirten und uncorrigirten Resultate bei Versuch 2, 3 und 4. Statt 25.3, 18.4 und 14.5 pCt. würden gefunden werden 29, 23 und 20.1 pCt.

10 cem Lösung = cem $\frac{1}{10}$ KOH (b)	Anilinhalt (in pCt.) ¹⁾	Mol. Anilin: Mol. HCl	Angewandte cem Lösung	Essigsäureanhydrid in g	10 cem Lösung = cem $\frac{1}{10}$ KOH (c)	Angewandte Mol. Anhydrid auf 1 Mol. Anilin	Ausgenutztes Anhydrid in pCt.
10.9	1	1:1	35	0.2742	20.5	0.715	73
21.8	1	1:2	25	0.2244	36.85	0.819	25.3
32.75	1	1:3	35	0.2946	47.35	0.767	18.4
43.5	1	1:4	35	0.3197	59.6	0.833	14.5
21.9	2	1:1	25	0.2896	37.05	0.518	63.1
10.9	1	1:1	14.4	0.1596	26.95	0.996	49.7
21.75	2	1:1	18.17	0.2020	36.3	0.501	63
21.65	1	1:2	15.07	0.3771	63.8	2.25	22.2
10.9	1	1:1	14.83	0.1649	27.1	1.0	48.7
21.9	2	1:1	11.83	0.2582	58.45	1.0	50.8
21.7	1	1:2	30.93	0.3364	40.1	0.983	23.7

¹⁾ Der Anilinhalt ist in abgerundeten Zahlen angegeben. Nach den Titrationen lauten die genauen Werthe 1.01 und 2.01 bezw. 2.03 pCt.

54. H. Simonis und G. Wenzel: Ueber Tribromoumarin und einige Derivate desselben.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Von den durch Brom substituirtten Abkömmlingen des Cumarins sind bis jetzt zwei Mono- und Bi-Derivate bekannt — das α - und β -Brom- bzw. Dibrom-Cumarin. Die α -Verbindung des Letzteren erhielt W. H. Perkin aus Cumarin durch Erhitzen mit überschüssigem Brom und Jod in Schwefelkohlenstofflösung im Rohr auf 140°). Da nach Beendigung der Reaction noch Brom im Ueberschuss vorhanden war, konnte seine Einwirkung auf Cumarin hiermit als erschöpft angesehen werden. Die weiteren Arbeiten beschränken sich demgemäss nur auf die Untersuchungen dieser Monobrom- und Dibrom-Verbindungen.

Gelegentlich von Versuchen über die Einwirkung von überschüssigem Brom und Wasser auf Furfuran- und Benzofurfuran-Verbindungen haben wir bei Cumarin ein Bromderivat erhalten, welches sich als eine Tribromverbindung erwies.

Mit Rücksicht auf die unserem Untersuchungsgegenstände nahe kommenden Arbeiten von v. Pechmann²⁾ theilen wir die bis jetzt erhaltenen Resultate unserer noch nicht ganz abgeschlossenen Versuche über diese Verbindung hier mit.

Erhitzt man Cumarin oder auch Cumarilsäure (Cumarin- α -carbon-säure) nach Art der Ueberführung des Furfurols in Mucobromsäure³⁾ in wässriger Suspension mit überschüssigem Brom so wird der Cumalinkern gesprengt und es resultirt grösstentheils Bromanil, neben Oxalsäure und gebromter Salicylsäure.

Bei kürzerer Einwirkung und Anwendung von etwa 3 Gewichtstheilen Brom auf Cumarin im offenen Kolben ohne Rückfluss oder dauernden Bromzusatz erhielten wir eine aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmp. 196°, die sich durch die Analysen als dreifach gebromtes Cumarin erwies.

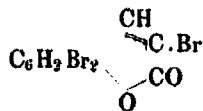
Einen Weg zur Aufklärung der Vertheilung der 3 Bromatome in den beiden Kernen gab die Ueberführung in die entsprechende Cumarilsäure durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge. Hierbei erhielten wir silberglänzende Blättchen, die sich als das Kaliumsalz einer Dibromcumarilsäure erwiesen. Das Entstehen dieser Säure lässt erkennen, dass zwei Bromatome im Benzolkern und das dritte

¹⁾ Ann. d. Chem. 157, 117.

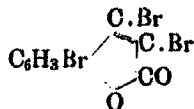
²⁾ Diese Berichte 32, 3681 u. a.

³⁾ H. Simonis, diese Berichte 32, 2084.

in α -Stellung im Cumarinkern stehen, mithin das Tribromcumarin die Constitution

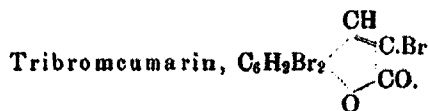


besitzt. Die Zusammensetzung als Monobromcumarindibromid ist ausgeschlossen, sowohl in Folge des Analysenbefundes, als auch wegen der grossen Beständigkeit der Verbindung (sie siedet unzersetzt) gegenüber dem leicht zersetzlichen Cumarindibromid, und da ferner Letzteres mit alkoholischem Kali bromfreie Cumarilsäure liefert. Bei der Stellung



könnte zwar eine (p)-Dibromcumarilsäure erhalten werden, jedoch ist eine solche Atomgruppierung nach den bisherigen Ergebnissen sehr unwahrscheinlich.

Die Aufklärung der Stellung der beiden Bromatome im Kern muss noch Aufgabe eines näheren Studiums (durch Abbau) sein. Wahrscheinlich liegt, wie bei Bromirung der Salicylsäure, eine 1.3.5-Verbindung vor.



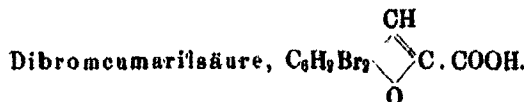
5 g Cumarin werden mit 2.5 g Jod, 18 g Brom und 20 ccm Wasser 4 Stunden im Rohre auf 170° erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich lange Nadeln aus. Dieselben werden filtrirt, mit Wasser gewaschen und mit wenig Alkohol ausgekocht. Die niedrigeren Bromverbindungen gehen dadurch in Lösung. Der Rückstand wird aus siedendem Eisessig umkrystallisirt und zeigt dann den Schmp. 196° . Ausbeute 8 g = 60 pCt. der Theorie.

0.2021 g Sbst.: 0.2089 g CO_2 , 0.0180 g H_2O . — 0.2042 g Sbst.: 0.8011 g Ag Br.

$\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{Br}_2$. Ber. C 28.20, H 0.78, Br 62.62.

Gef. » 28.19, » 0.98, » 62.76.

Das Tribromcumarin krystallisirt in langen Nadeln. Im Gegensatz zu den übrigen bekannten Bromderivaten des Cumarins ist es in Alkohol sehr schwer löslich. Es löst sich in Benzol, Ligroin und Aether, nicht in Wasser und kaltem Alkali. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht Dibromcumarilsäure. Letztere Säure lässt sich einfacher mit gewöhnlicher (wässriger) Kalilauge darstellen, wie folgt:



Kocht man Tribromcumarin kurze Zeit mit verdünnter Kalilauge, so erhält man einen voluminösen Niederschlag, der mit viel siedendem Wasser in Lösung geht und beim Erkalten in glänzenden Blättchen ausfällt. Dieselben wurden aus Alkohol umkrystallisiert (silberglänzende Schuppen) und zeigten bei der Analyse die Zusammensetzung als dibromcumarilaures Kalium + 1 Mol. Krystallwasser.

$\text{C}_9\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 4.8. Gef. beim Trockn. auf 120° H_2O 5.03.

Nach dem Trocknen ist die Substanz mattweiss und stark hygroskopisch.

0.2008 g Sbst.: 0.2206 g CO_2 , 0.0164 g H_2O . — 0.2033 g Sbst.: 0.2133 g AgBr. — 0.2470 g Sbst.: 0.0603 g K_2SO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_3\text{K}$. Ber. C 30.17, H 0.84, Br 44.69, K 10.89.
Gef. » 29.96, » 0.91, » 44.85, » 10.94.

Die Ausbeute ist quantitativ.

Leicht löslich in reinem Wasser, fällt das Kaliumsalz auf Zusatz von Alkali wieder aus. Mit Säuren wird die Dibromcumarilsäure freigemacht. Zweckmässig verwendet man Eisessig, da hieraus auf Wasserzusatz die Säure in langen Nadeln krystallisiert. Schmp. 276° .

0.2003 g Sbst.: 0.0262 g H_2O , 0.2488 g CO_2 . — 0.2004 g Sbst.: 0.2858 g AgBr.

$\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_3$. Ber. C 33.75, H 1.25, Br 50.00.
Gef. » 33.89, » 1.45, » 50.07.

Die Dibromcumarilsäure ist in kalten Lösungsmitteln schwer löslich, leicht beim Erwärmen in Alkohol, Benzol u. s. w.

Die Salze krystallisiren mit Krystallwasser, meist in verfilzten Nadeln. Eine neutrale Lösung der Säure in Ammoniak wird durch Alkalien, Baryt-, Silber- und Blei-Lösung weiss gefällt, durch Kupferlösung hellblau. Eisenlösung hellbraun.

Baryumsalz: $\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_3\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$, in heissem Wasser löslich.

Ber. H_2O 8.50, Ba 17.68 (für wasserfreies Salz).
Gef. » 8.84, » 17.67.

Natriumsalz: $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3\text{Br}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, in reinem Wasser löslich.

Ber. H_2O 5.00, Na 6.72 (für wasserfreies Salz).
Gef. » 4.82, » 6.63.

Kupfersalz: $(\text{C}_9\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_3)_2\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{O}$. (Wasserhaltig blau, wasserfrei grün.)

Ber. H_2O 9.3. Gef. H_2O 9.6.

CH

Dibromcumarilsäuremethylester, $C_6H_2Br_2$ C.CO₂CH₃,

O

wurde durch Erhitzen des Kaliumsalzes der Säure mit Methyljodid im Rohr dargestellt.

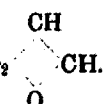
5 g entwässertes dibromcumarilsaures Kalium wurden mit 2.5 g Methyljodid und etwa 20 ccm Methylalkohol 4 Stunden im Rohr auf 160° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser gefällt und aus siedendem Methylalkohol umkrytallisirt. Weiße Nadeln vom Schmp. 151°.

0.1600 g Sbst.: 0.2102 g CO₂, 0.0295 g H₂O. — 0.2400 g Sbst.: 0.2690 g AgBr.
 $C_{10}H_6Br_2O_3$. Ber. C 35.93, H 1.80, Br 47.90.
 Gef. » 35.83, » 2.05, » 47.70.

Der Ester sublimirt in langen Prismen. Er siedet unzersetzt (über 360°).

Ausbeute 50 pCt. der Theorie. Es entsteht noch ein hochschmelzendes Nebenproduct, welches aus der alkoholischen Mutterlauge mit viel Wasser in weissen Nadeln ausfällt und noch nicht näher untersucht wurde.

CH

Dibromcumaron, $C_6H_2Br_2$  CH.

O

Während der Ester der Dibromcumarilsäure unzersetzt siedet, spaltet die Säure selbst Kohlensäure ab¹⁾ und es destillirt ein Dibromcumaron über. Es ist ein wasserklares, in der Kälte krystallinisch erstarrendes Oel, welches sich aus verdünntem Alkohol zu langen, farblosen Nadeln von eigenthümlichem Geruch und dem Schmp. 57.5° umkrytallisiren lässt.

0.2092 g Sbst.: 0.2675 g CO₂, 0.0338 g H₂O. — 0.1991 g Sbst.: 0.2713 g AgBr.
 $C_8H_4Br_2O$. Ber. C 34.78, H 1.45, Br 57.97.
 Gef. » 34.87, » 1.76, » 57.98.

Dibromcumaron ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser und Alkalien. Es zeigt den Siedepunkt 278—280°. Alkoholisches Kali ist in der Siedehitze ohne Einwirkung. Das Dibromcumaron addirt noch ein Molekül Brom unter Bildung von

CH.Br

Dibromcumarondibromid, $C_6H_2Br_4$  CH.Br.

O

Molekulare Mengen Dibromcumaron und Brom in Schwefelkohlenstofflösung wurden zusammengegossen und 24 Stunden stehen

¹⁾ Vergl. Fittig und Ebert, Ann. d. Chem. 216, 169.

gelassen. Der beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die wasserklaren Krystalle zeigen geschlossene prismatische Formen und schmelzen bei 108°.

0.1960 g Sbst.: 0.3374 g Ag Br.

$C_8H_7Br_2O$. Ber. Br 73.38. Gef. Br 73.26.

Dibromcumarondibromid ist löslich in Benzol, Ligroin, Aether, unlöslich in kaltem Alkohol und Wasser. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird grösstentheils Dibromcumaron regenerirt.



Im Tribromcumarin ist das Bromatom des Cumalinkernes beweglich. So lässt es sich mit Ammoniak durch die Amidogruppe ersetzen, wobei gleichzeitig der Lactonring unter Aufnahme eines weiteren Moleküls Ammoniak gesprengt wird. Die Einwirkung findet unter Anwendung von alkoholischem Ammoniak beim Erwärmen auf 70° statt, während in der Kälte das Tribromcumarin unverändert bleibt und bei höherer Temperatur das Amin weiter zur Dibromcumarilsäure verseift wird.

1 g Tribromcumarin wird mit 30 ccm einer absolut alkoholischen Ammoniaklösung (in Kältemischung gesättigt) 3 Stunden auf 70° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich jetzt nichts mehr aus. Erst beim Verdunsten des Alkohols krystallisiren prismatische Körner aus, die nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether rein sind, bei 184° schmelzen und die Zusammensetzung $C_9H_5Br_2O_2N_2$ zeigen:

0.1810 g Sbst.: 0.2148 g CO_2 , 0.0404 g H_2O . — 0.1729 g Sbst.: 12.4 ccm N (28°, 764.1 mm). — 0.1512 g Sbst.: 0.1679 g Ag Br.

$C_9H_5Br_2O_2N_2$. Ber. C 32.14, H 2.38, N 8.33, Br 47.62.

Gef. » 32.37, » 2.48, » 8.17, » 47.26.

Die Verbindung ist in Bromwasserstoffsäure löslich, dagegen unlöslich in Soda. Mit Kali gekocht, entwickelt sie Ammoniak; ebenso beim Erhitzen. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht eine Säure, die in Wasser leicht löslich ist. Ueber diese und weitere Verbindungen hoffen wir in Kurzem berichten zu können, ebenso über entsprechende Versuche in der Umbelliferonreihe.

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

55. Edgar Wedekind: Stereochemische Beobachtungen über das Verhalten von Pikrylchlorid gegen aromatische Amine.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit L. Stauwe den Einfluss von Benzolsubstituenten auf den Ringschluss zu Tetrazoliumbasen quantitativ verfolgt¹⁾: es ergab sich, dass die Nitrogruppe im Vergleich mit anderen Substituenten eine Sonderstellung einnimmt, insofern die dynamische Scala derselben in aufsteigender Reihenfolge *m*, *p*, *o* ist, d. h. die Parastellung beeinflusst den Ringschluss in stärkerem Maasse, als die Meta-Position²⁾.

Es war nicht unwahrscheinlich, dass auch andere Substituenten, die mit der Nitrogruppe einige Aehnlichkeit besitzen, dieselbe Fähigkeit äussern: in Betracht kommen zunächst die Gruppen COOH, COH, COCH₃ und SO₃H, also solche Radicals, die, wie die Nitrogruppe im Benzolkern, einen neu eintretenden Substituenten in die Meta-Stellung dirigiren. Versuche, die mit der Carboxylgruppe angestellt wurden, deuteten schon an, dass hier, wie bei den Alkyl- und Halogen-Substituenten, die alte Reihenfolge *p*, *m*, *o* obwalte, und dass die Depression in der Ortho-Stellung eine bedeutend geringere ist, als bei der Nitrogruppe.

Die Gruppen CHO, COCH₃ u. s. w. konnten mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten zur Darstellung der entsprechenden Formazylverbindungen nicht weiter studirt werden, hingegen wurden zur Ermittlung des dynamischen Charakters dieser Substituenten vergleichende Versuche zur Verkettung von Pikrylchlorid mit den entsprechenden Aminen in's Auge gefasst.

Aber auch hier haben experimentelle Schwierigkeiten eine völlige Durchführung dieser Absicht verhindert, immerhin lässt sich aus den bisherigen Beobachtungen folgern, dass auch die Aldehyd- bezw. Keton-Gruppe sich dem Carboxyl anschliesst, und dass die Nitrogruppe in dem bis jetzt zusammengetragenen Material eine wirkliche Ausnahme-Stellung einnimmt.

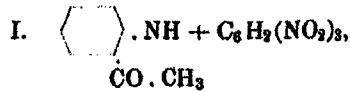
Da die bisher studirte Ringschliessung nichts weiter ist, als eine Verkettung innerhalb eines Moleküls, so bot das Verhalten des Pikrylchlorids gegen verschiedenartige aromatische Amine ein einfacheres Mittel zur Erkennung des dynamischen Einflusses einiger Substituenten, zumal die resultirenden Körper sämmtlich gut krystallisiren und leicht in reinem Zustande isolirt werden können.

¹⁾ Wedekind und Stauwe, diese Berichte 31, 1746 ff.

²⁾ Vergl. die analogen Beobachtungen C. A. Bischoff's bei Verkettung der Nitraniline mit Bromfettsäureestern; diese Berichte 30, 2773 und Jahrbuch der Chemie 7, 196.

Von primären Aminen wurden untersucht: *o*-, *m*-, *p*-Nitranilin, *o*-, *m*-, *p*-Aminobenzoesäure, *o*-, *m*-, *p*-Chloranilin, *m*- und *p*-Aminophenol, *o*- und *p*-Aminoacetophenon und *o*-Aminobenzaldehyd. Das Ergebniss war, dass die Nitrogruppe wieder allein die Fähigkeit besitzt die Meta-Stellung sterisch zu bevorzugen; die übrigen Substituenten COOH, Cl, OH, CH₃CO, CHO, zeigen, soweit sich dies feststellen liess, die alte Reihenfolge *p*-, *m*-, *o* mit dem Merkmal, dass die Unterschiede der drei Stellungen verhältnissmässig geringe sind, während die Ortho-Nitrogruppe wieder eine auffallend starke Depression hervorruft.

Auch das Verkettungsprodukt des *o*-Aminoacetophenons,

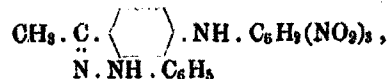


das *o*-Acetophenylpikramid, wurde in leidlicher Ausbeute erhalten, während das *p*-Acetophenylpikramid,



fast quantitative Resultate gab.

Während also die Ortho-Stellung der Gruppe CH₃ · CO bei der Verkettung mit Pikrylchlorid keine auffällige Depression hervorruft, zeigt sich der sterische Einfluss der Ortho-Position in deutlicher Weise in dem fertigen Reactionsproduct (I) durch das Verhalten gegen Phenylhydrazin. Während nämlich das *p*-Acetophenylpikramid (II) äusserst leicht ein schwarz gefärbtes, schön krystallisiertes Phenylhydrazon von der Formel



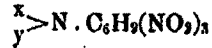
liefert, reagirt die Ortho-Verbindung (I) überhaupt nicht mit Phenylhydrazin, da die Annäherung des Letzteren offenbar durch die benachbarte Gruppe NH · C₆H₂(NO₂)₃ verhindert wird.

Nicht völlig aufgeklärt wurde das Verhalten des Pikrylchlorids gegen *o*-Aminobenzaldehyd, da sich zwei Körper bildeten, von denen nur der eine annähernd die erwartete Zusammensetzung hatte.

Da sich aber keine wesentlichen Mengen unveränderten Aldehyds nachweisen liessen, so kann die Ortho-Aldehydstellung als keine unbegünstigte bezeichnet werden.

Die zweite Versuchsreihe erstreckte sich auf einige secundäre Amine, wie Methyl-, Aethyl- und Benzyl-Anilin, ferner auf Piperidin, Diphenylamin und Carbazol. Hier zeigte sich unter den angewandten Basen ein markanter Unterschied, der von stereochemischem

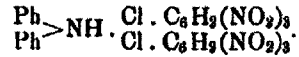
Interesse ist. Die vier in erster Linie genannten Basen liefern nämlich mit Pikrylchlorid die normalen Verkettungsproducte von der allgemeinen Formel



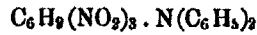
[$x = \text{C}_6\text{H}_5$, $y = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_7H_7 bzw. $x y = \text{Piperidinring}$],

welche indessen z. Th. niedrig schmelzen und daher nicht völlig rein dargestellt werden konnten.

Die rein aromatischen secundären Amine hingegen, wie Diphenylamin und Carbazol, reagiren nicht in normaler Weise, die gebildeten Körper sind nicht Verkettungs- sondern Additions-Producte und zwar durchweg von 2 Mol. Pikrylchlorid an 1 Mol. Base; z. B.



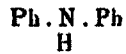
Die Reaction zwischen Diphenylamin und Pikrylchlorid ist schon von Herz¹⁾, der auf diesem Wege zu einem Trinitrotriphenylamin, $(\text{Ph})_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, zu gelangen hoffte, als Additionsprocess erkannt worden. Turpin²⁾, welcher kurz darauf eine Reihe von aromatischen Pikrylderivaten darstellte, übersah den Chlorgehalt des Einwirkungsproductes aus Diphenylamin und legte demselben die Formel



bei, trotzdem von einem derartigen Körper ein weit höherer Schmelzpunkt als 62° voranzusetzen war.

Die Vereinigung von Carbazol mit Pikrylchlorid verläuft bedeutend langsamer und schwieriger, eine Thatsache, die stereochemisch wohl durch das starre Gefüge dieser Base, das ein Ausweichen der Phenylgruppen verhindert, zu erklären ist. Beide Additionsproducte sind aber durch Krystallhabitus und Färbung gut charakterisirte Körper, die während des Schmelzens in ihre Componenten zerlegt werden.

Vergleicht man auf Grund dieses Verhaltens das Diphenylamin mit dem Methylanilin,



so ist ersichtlich, dass in ersterem Gebilde das Wasserstoffatom durch die grossen, schwer beweglichen Phenylreste vor der Annäherung des

¹⁾ Diese Berichte 23, 2540.

²⁾ Chem. Soc. Transact. 59, 717.

³⁾ Das Benzylanilin, $\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{Ph} \text{ H } \text{CH}_2 \cdot \text{Ph} \end{array}$ in welchem ein Benzolkern der Angriffssphäre entrückt ist, scheint ein normales Verkettungsproduct zu geben.

Chlors geschützt wird, während im Methylanilin die Beweglichkeit des Methyls eine solche ermöglicht. Trotzdem wird auch in ersterem Falle eine Verbindung gebildet, da offenbar räumliche Annäherung stattgefunden hat, die aber in Folge von sterischer Behinderung nicht bis zur Verkettung führt; da wir über die Kräfte, welche die Componenten organischer Additionsproducte zusammenhalten, wenig wissen, so dürfte es auch hier verfrüht sein, eine bestimmte Meinung zu äussern; jedoch erscheint es plausibel, dass es die supplementären Valenzen des Stickstoffes und des Halogens sind, welche den selbstständigen Charakter derartiger Verbindungen bedingen.

Das Ausbleiben eines normalen Verkettungsproductes, $(Ph)_2N + C_6H_5(NO_2)_3$, dürfte nicht ausschliesslich auf die Raumerfüllung, sondern auch auf den stark negativen Charakter der beiden Phenylgruppen zurückzuführen sein, welche die schwache Basicität des Diphenylamins bewirken; von Letzterem wurde nun bei der praktischen Durchführung der Versuche ein zweites Molekül zur Bindung der eventuell abgespaltenen Salzsäure verwandt. Dass aber auch stärkere Basen den Austritt von Salzsäure nicht ermöglichen, dass also principielle Hindernisse vorliegen, geht aus den vergeblichen Versuchen von Herz hervor, das Trinitrotriphenylamin durch Wechselwirkung von Diphenylaminkalium und Pikrylchlorid darzustellen.

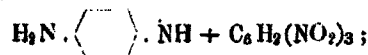
Eine dritte Versuchsreihe, die erst kürzlich begonnen wurde, umfasste einige zweiwerthige Amine, wie Benzidin, *o*-, *m*-, *p*-Phenylendiamin¹⁾ und *m*-Toluyldiamin. Es handelte sich darum, zu ermitteln, ob bei der Einwirkung von Pikrylchlorid zunächst nur eine oder gleichzeitig beide Amidgruppen angegriffen werden bzw. ob die Stellung derselben auf den Gang der Reaction einen Einfluss hat oder nicht. Die bisherigen Resultate, die in Folge der Schwierigkeiten zur Reindarstellung der entstandenen, schwer löslichen Körper noch nicht als abgeschlossen gelten können, lassen erkennen, dass in der Phenyl-

¹⁾ Das Verhalten von Methyl-*o*-phenylendiamin gegen Pikrylchlorid ist schon von Kehrman und Messinger (Joarn. für prakt. Chem. 46, 574) studirt worden; das primär gebildete *o*-Pikrylmethylphenylendiamin verwandelt sich unter Abspaltung einer Nitrogruppe in ein Homologes des Dinitrodihydrophenazins:



Das einfache Monopikryl-*o*-phenylendiamin geht indessen einer gefälligen Privatmittheilung des Hrn. Kehrman zur Folge nicht sehr glatt in Dinitrodihydrophenazin über.

diaminreihe zunächst nur eine Amidogruppe verkettet wird, z. B. unter Bildung des Körpers

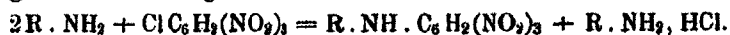


in der Benzidinreihe scheint gleichzeitig ein disubstituirtes Product gebildet zu werden.

Auffällig ist die Löslichkeit der neugebildeten Verbindungen in Alkalien, aus welchen sie schon durch schwache Säuren wieder ausgefällt werden.

Experimentelles.

Die Einwirkung geschah durchweg in der Weise, dass auf 1 Mol. Pikrylchlorid 2 Mol. Base verwandt wurden, entsprechend der allgemeinen Gleichung:



Die Versuchsbedingungen waren in allen Fällen die gleichen: ein stündiges Kochen der Componenten in alkoholischer Lösung unter Rückfluss.

Da die Reactionsproducte in der Reihe der primären Basen mit Ausnahme der Aminophenole in Alkohol unlöslich waren, so konnten dieselben nach dem Erkalten direct filtrirt, gewaschen, getrocknet und gewogen werden. Um die Brauchbarkeit dieses Verfahrens zu prüfen, wurde in einzelnen Stichproben die Menge des im Filtrat enthaltenen salzsauren Salzes bestimmt und die hieraus sich ergebenden Umsetzungsprocente mit den direct erhaltenen verglichen.

Als Beispiel sei die Umsetzung des Piperidins mit Pikrylchlorid angeführt: 7.4 g Base und 10.8 g Chlorid wurden in alkoholischer Lösung 1 Std. im Wasserbade erhitzt; nach dem Erkalten wurden 9.51 g Trinitrophenylpiperidin¹⁾, d. i. 78.5 pCt. der Theorie erhalten. Zur Controlle wurde im Filtrat des Niederschlags der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mehrere Male mit siedendem Aether extrahirt: das fast farblose Piperidinchlorhydrat wog 4.05 g, während theoretisch 5.2 g (77 pCt.) zu erwarten gewesen wären.

Schmelzpunkt des Reactionsproductes 104–106° (Turpin 106°).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Ber. N 18.92. Gef. N 18.67.

Hellgelbe Prismen aus Alkohol.

Die leicht löslichen Einwirkungsproducte aus den Aminophenolen und den secundären Aminen wurden aus den alkoholischen Lösungen fractionirt mittels 50-procentigem Alkohol ausgefällt; die Bildung der Alkylphenylpikramide liess sich daher nicht quantitativ verfolgen, zu-

¹⁾ Vgl. Transact. Chem. Soc. 59, 716.

mal die Eigenschaften der Salze der secundären Basen eine Controlle im oben angegebenen Sinne sehr erschweren.

Da ein Theil der erhaltenen Reactionsproducte bereits bekannt¹⁾ und beschrieben ist, so sind im Folgenden nur die Namen der angewandten Basen unter Beifügung der beobachteten Umsetzungsprocente, der Analysenresultate u. s. w. aufgeführt.

o-, m-, p-Aminobenzoëssäure.

o-Aminobenzoëssäure. 2.7 g *o-Aminobenzoëssäure* und 2.4 g Pikrylchlorid; die Umsetzung beginnt nach kurzer Zeit unter Rothfärbung der Lösung. Ausbeute: 2.9 g, d. i. 84.7 pCt. der Theorie. Feine, gelbbraune Nadelchen vom Schmp. 271—72°.

$C_6H_4(COOH).NH.C_6H_3(NO_2)_3$. Ber. N 16.09. Gef. N 15.6.

Leicht löslich in Soda und in Alkalien mit tiefrother Farbe und aus alkalischer Lösung, die mit Diazolösungen kuppelt; als gelbliches Pulver fällbar.

m-Aminobenzoëssäure. Die Umsetzung tritt schon beim Zusammengeben der alkoholischen Lösungen ein. Ausbeute: 2.9 g, d. i. 84.7 pCt. der Theorie. Gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 233—234°.

$C_6H_4(COOH).NH.C_6H_2(NO_2)_3$. Ber. N 16.09. Gef. N 16.42.

Die tiefrothe, alkalische Lösung kuppelt leicht.

p-Aminobenzoëssäure. Die Umsetzung beginnt schon bei gelinder Temperatur. Ausbeute: 3.35 g, d. i. 97.9 pCt. der Theorie. Gelbe Blättchen vom Schmp. 292—293°.

$C_6H_4(COOH).NH.C_6H_3(NO_2)_3$. Ber. N 16.09. Gef. N. 16.2.

Krystallisirt besonders schön aus siedendem Eisessig. Auch die Alkalisalze der Phenylpikramidcarbonsäuren krystallisiren gut.

o-, m-, p-Nitranilin.

o-Nitranilin. 2.7 g *o-Nitranilin* und 2.4 g Pikrylchlorid. Die Ausbeute beträgt nur 0.18 g = 5.8 pCt. der Theorie. Schmutzig-gelbe Nadeln, die gegen 220° schmelzen und in Alkohol fast unlöslich sind.

m-Nitranilin. Die Umsetzung tritt schon bei ganz gelindem Erwärmen ein. Ausbeute: 3.2 g = 91.2 pCt. der Theorie. Glänzende, goldgelbe Blättchen vom Schmp. 202—203° (Austen 205°).

$C_6H_4(NO_2)NH.C_6H_2(NO_2)_3$. Ber. C 41.26, H 2.0.

Gef. » 41.15, 41.19, » 2.2, 2.15.

¹⁾ Turpin (Transact. Chem. Soc. 1891, I, 714—723) hat u. A. die folgenden Pikrylderivate qualitativ untersucht. Pikryl-*p*-aminophenol vom Schmp. 174°, Pikryl- α -naphtylamin vom Schmp. 197°, Pikrylpiperidin vom Schmp. 106°, Pikrylmethylanilin vom Schmp. 108°, sowie Pikryldiphenylamin vom Schmp. 62°.

Ferner hat P. T. Austen bereits im Jahre 1874 das *m*- und *p*-Pikrylnitranilin aus seinen Componenten dargestellt (diese Berichte 7, 1248.)

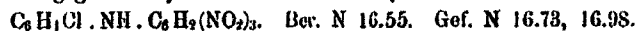
p-Nitranilin. Das Reactionsproduct fällt erst nach dem Erkalten völlig aus. Ausbeute: 2.2 g = 80.2 pCt. der Theorie. Goldgelbe Blätter vom Schmp. 214–215° (Austen 216°).



o-, *m*-, *p*-Chloranilin.

o-Chloranilin. Nach kurzer Zeit tritt intensive Rothfärbung der alkoholischen Lösungen ein. Ausbeute: 86 pCt. der Theorie an *o*-Chlorphenylpikramid.

Orange gelbe Kryställchen vom Schmp. 158–159°.



Sehr schwer löslich in Alkohol.

m-Chloranilin. Ausbeute: 88.9 pCt. der Theorie; leuchtend orangegelbes Krystallpulver vom Schmp. 137–139°.

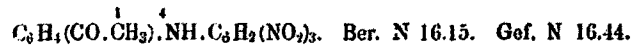


p-Chloranilin. Ausbeute: 92.5 pCt. der Theorie; orangefarbene Krystalle vom Schmp. 169–170°.

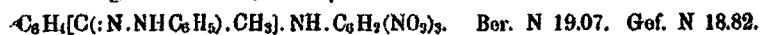
p- und *o*-Aminoacetophenon.

p-Aminoacetophenon. 2.3 g *p*-Aminoacetophenon und 2.1 g Pikrylchlorid lassen schon nach kurzem Erwärmen einen reichlichen gelben Niederschlag fallen. Ausbeute an *p*-Acetophenylpikramid 2.86 g = 98.5 pCt. der Theorie.

Glänzende, hellgelbe Blättchen vom Schmp. 162–163°.



Krystallisirt besonders schön aus siedendem Eisessig; zur Darstellung des Phenylhydrazons des *p*-Acetophenylpikramids werden die Componenten in Eisessig gelöst und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzem Stehen krystallisiren glänzende, kohlschwarze Kryställchen aus, die zur Analyse aus Eisessig oder Chloroform umgelöst werden; Schmp. 218–219°.



o-Aminoacetophenon wurde nur qualitativ untersucht; braun gelbe, glänzende Kryställchen aus Eisessig, die zur Analyse bei 100° getrocknet wurden. Schmp. 232°.



Liefert auch bei längerem Kochen mit Eisessig und Phenylhydrazin kein Hydrazon.

o-Aminobenzaldehyd.

Während des Erwärmens der alkoholischen Lösungen der Reagentien wird ein röthlicher Niederschlag gebildet, der zum Theil in heissem Alkohol löslich ist.

Nach dem Verdampfen des Alkohols wird der unveränderte Aldehyd mit den Wasserdämpfen übergetrieben und der Rückstand durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol vom Pikrylchlorid befreit; durch Lösen in Eisessig wurden zunächst rothgelbe Nadelchen vom Schmp. 203—205° erhalten; diese ergaben folgende Analyseergebnisse:



Auch ein später ausfallendes gelbliches Pulver konnte nicht in reinerem Zustande erhalten werden.

p- und *m*-Aminophenol¹⁾.

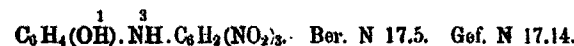
p-Aminophenol. Nach beendigter Einwirkung wurde die tiefrothe Lösung mit 50-procentigem Alkohol fractionirt gefällt und die nach einigem Stehen sich abscheidenden rothen Nadeln bei 100° getrocknet und gewogen; Ausbeute: 97—98 pCt. der Theorie.



Orangerothe Nadeln vom Schmp. 172—173° (Turpin 174°).

m-Aminophenol. Ausbeute: 86—88 pCt. der Theorie.

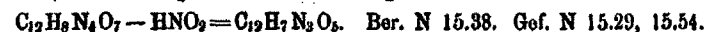
Die anfangs tiefrothen Nadeln scheinen Krystalllösungsmittel zu binden; nach dem Trocknen bei 100° zeigen sie eine hellorangerothe Farbe. Schmp. 203—204°.



Beide Oxyphenylpikramide lösen sich spielend in Alkalien mit schöner, rother Farbe, um beim Ansäuern als orangegelbe Pulver auszufallen; die alkalischen Lösungen scheinen durch Erhitzen verändert zu werden; diejenige der *m*-Verbindung zeigt ein bemerkenswerthes Kuppelungsvermögen.

¹⁾ Das ziemlich unbeständige *o*-Pikrylaminophenol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, geht nach Turpin mittels alkalischer Agentien unter Abspaltung einer Nitrogruppe (s. o., vergl. auch Werner und Harberger, diese Berichte 32, 2886) in Dinitrophenoxazin, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2$, über; es bleibt noch zu untersuchen, ob die Veränderungen, welche das *m*- und *p*-Pikrylaminophenol durch warme Alkalien erleiden, ebenfalls auf einer Abspaltung von salpetriger Säure beruhen.

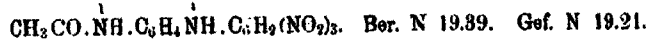
Die ausgeführten Stickstoffbestimmungen sprechen für eine solche Annahme, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:



Der Körper bildet ein schwarzviolette, hochschmelzendes Pulver, das noch in Alkalien und in Ammoniak löslich ist.

p-Aminoacetanilid

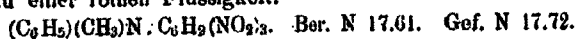
konnte, wie auch die meisten secundären Amine nur qualitativ untersucht werden; das *p*-Acetaminophenylpikramid bildet aus Alkohol tief schwarze, glänzende Krytällchen, die bei 240—242° schmelzen.



Die Lösungen sind tiefroth gefärbt, die Acetylgruppe haftet ziemlich fest.

Methylanilin¹⁾.

Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Reagentien tritt eine dunkelbraune Färbung ein; nach beendetem Erwärmen lässt man die Flüssigkeit im Wasserbade erkalten, da anderenfalls sich sofort ein schwärzliches Harz ausscheidet. Die entstandenen, rothen, grünlich reflectirenden Blättchen werden wiederholt sehr vorsichtig aus Alkohol umkristallisirt; sie werden im Exsiccator getrocknet, sind chlorfrei und schmelzen unscharf zwischen 108—110° (Turpin 108°) zu einer rothen Flüssigkeit.



Die Ausbeuten schwanken zwischen 65—70 pCt.

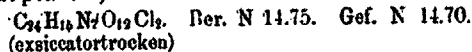
Aehnlich verhält sich Aethylanilin, nur ist es noch schwieriger, ein Verharzen des Rohproductes zu verhindern und ein völlig reines Phenyläthylpikramid zu gewinnen. (Gef. N 17.74. Ber. N 16.86.)

Der Schmelzpunkt ist unscharf zwischen 105—107°, die Ausbeute zwischen 50—60 pCt.

Auch das Benzylanilin liefert ein dem vorigen sehr ähnliches Verkettungsproduct, das indessen nur unter besonderen Cautelen in granatrothen Blättchen erhalten werden kann.

Diphenylamin²⁾.

Beim Vereinigen der beiden Lösungen tritt eine tiefdunkle Färbung ein; nach beendetem Erhitzen wird abgekühlt und mit 50-procentigem Alkohol langsam gefällt. Die prächtigen, bronceartig glänzenden, rothen Blätter enthalten Halogen und schmelzen bei 63—64°. (Herz 65—66°, Turpin 62°).



Leicht löslich in Alkohol; wird beim Schmelzen grösstentheils in die Componenten zerlegt.

Carbazol.

Hier musste, um überhaupt ein Reactionsproduct zu erzielen, mehrere Stunden erhitzt werden; die röthliche Lösung wurde vorsichtig mit wenig 50-procentigem Alkohol gefällt. Die erhaltenen

¹⁾ Vergl. van Romburgh, diese Berichte 16, 2674.

²⁾ Vergl. Herz, diese Berichte 23, 2540.

gelbrothen Nadeln wurden durch Lösen in Chloroform möglichst vom Carbazol befreit und mit Ligroin ausgefällt. Trotzdem konnte das Additionsproduct nicht in völlig reinem Zustande erhalten werden, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht.

$C_{24}H_{18}N_7O_{15}Cl_3$. Ber. N 14.8. Gef. N 13.92, 13.77.

Das Carbazolpikrylchlorid sintert gegen 180° und schmilzt bei $160-165^\circ$.

Die Versuche mit zweiwerthigen Aminen haben noch keine übersichtlichen Resultate gebracht und sollen daher fortgesetzt werden; es sei nur erwähnt, dass das *p*-Phenylendiamin mit Pikrylchlorid einen sehr schwer löslichen und hochschmelzenden Körper liefert, dessen analytische Zusammensetzung auf einmalige Verkettung hinweist:

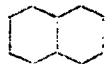
$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH + C_6H_2(NO_2)_3$. Ber. C 40.48, H 2.81, N 19.73.
Gef. » 40.90, » 3.14, » 19.91.

Die rothe, mikro-krystallinische Substanz ist selbst in siedendem Chloroform und Eisessig sehr schwer löslich, löst sich hingegen zum grössten Theil in warmen Alkalien, um beim Einleiten von Kohlensäure wieder auszufallen.

Ähnliche Eigenschaften besitzen die Verkettungsproducte des *m*-Toluylendiamins und des Benzidins; die Zusammensetzung des Letzteren steht ungefähr in der Mitte zwischen einmaliger und zweimaliger Verkettung.

Merkwürdig ist, dass auch Salze von Diaminen mit Pikrylchlorid reagiren: diese Beobachtung wurde am *o*- und am *m*-Phenylendiamindichlorhydrat gemacht.

Schliesslich sei erwähnt, dass die α -Stellung einer Aminogruppe im Naphthalinkern auf die Ausbeute an Verkettungsproduct ebenso wenig von Einfluss ist, wie die Ortho-Position von Halogen oder Alkyl in den betreffenden Phenylaminen, denn das α -Naphthylpikramid,



$NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$,

wird in fast quantitativen Ausbeuten gebildet.

Rothe, ziemlich schwer lösliche Nadeln aus siedendem Alkohol, die zur Analyse bei 100° getrocknet werden:

$C_{16}H_{10}O_8N_4$. Ber. N 15.86. Gef. N 15.77, 15.92.

Schmelzpunkt $198-199^\circ$ (Turpin 197°); wird durch rauchende Schwefelsäure leicht sulfurirt.

In die experimentelle Durchführung der beschriebenen Versuche haben sich im organischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga die HH. Stünzi und v. Babinski getheilt, denen ich auch an dieser Stelle für ihre Mitwirkung meinen besten Dank ausspreche.

Tübingen, im Januar 1900.

Nachschrift: Nach Abschluss dieser Arbeit ersehe ich aus dem soeben erschienenen Heft dieser Berichte (83, 100), dass es Bamberger und Müller gelungen ist, nachzuweisen, dass der Bildung der Pikramide das Auftreten gefärbter Associationsproducte vorausgeht, welche indessen bei einem primären Amin, wie α -Naphthylamin, äusserst leicht in die Verkettungsproducte übergehen. Für das Verhalten des Diphenylamins und Carbazols gegen Pikrylchlorid folgt daraus, dass die Reaction bei Vorhandensein von räumlichen Schwierigkeiten in der ersten Phase des Processes — der Bildung der Additionsproducte — stehen bleibt. W.

56. Tadeusz Estreicher: Zur Kenntniss des secundären Butylbenzols.

[Abgekürzt mitgetheilt aus dem XXXIII Bd. der Sitzungsberichte der kais. Akademie d. Wissensch. in Krakau.]

(Eingegangen am 29. Januar.)

Von den vier existirenden Butylbenzolen ist das secundäre das am wenigsten bekannte. Dieser Körper, 1¹-Methopropylphen, wurde zuerst von Radziszewski¹⁾ durch Einwirkung von Zinkäthyl auf α -Bromäthylbenzol erhalten, dann von Schramm²⁾, welcher ihn durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Benzollösung des primären Normalbutylchlorids dargestellt hat. Der Kohlenwasserstoff gab mit Brom unter Lichtabschluss, sowie mit Brom in Gegenwart von Jod, ein Kernsubstitutionsproduct, in welchem die Anwesenheit von Parabrombutylbenzol constatirt wurde (Schramm l. c.). Irgend welche andere Derivate sind seither nicht dargestellt worden.

Es schien möglich, zu diesem Körper auf drei Wegen zu gelangen, ausser auf dem von Radziszewski eingeschlagenen: man konnte versuchen, das primäre Normalbutylbenzol in das secundäre durch Einwirkung von Aluminiumchlorid zu überführen; oder man konnte, wie es bereits Schramm gethan, Aluminiumchlorid auf eine Benzollösung von Primärbutylchlorid einwirken lassen; schliesslich konnte man bei dieser Synthese das Secundärbutylchlorid in Anwendung bringen.

¹⁾ Diese Berichte 9, 21.

²⁾ Monatsh. f. Chem. 9, 620, 842.

Der Gedanke, welcher dem ersten der erwähnten Wege zu Grunde lag, schien insofern berechtigt, als einerseits, wie Anschütz und Immendorf¹⁾ und gleichzeitig Jacobsen²⁾ gezeigt haben, unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid die Seitenketten der aromatischen Kohlenwasserstoffe abgespalten werden und sozusagen von einem zum andern Molekül wandern, andererseits aber, wie aus Arbeiten von Gustavson³⁾ und speciell von Schramm⁴⁾ hervorgeht, die primären, aliphatischen Ketten durch Aluminiumchlorid in secundäre, bezw. tertiäre übergeführt werden. Es würde zu ermitteln gewesen sein, ob ein aromatischer Kohlenwasserstoff mit einer primären Kette, wie z. B. primäres Normalbutylbenzol, nicht durch Aluminiumchlorid dahin Veränderung erleidet, dass zuerst die Seitenkette abgespalten, dann aber dieselbe in eine secundäre übergeführt wird. Primäres Normalbutylbenzol ist verhältnissmässig billig darzustellen und zwar nach der Methode von Wurtz-Fittig aus Benzylchlorid und Normalpropylbromid.

Mit der Beantwortung der Frage über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf primäre aromatische Kohlenwasserstoffe haben sich bereits Heise und Töhl⁵⁾ befasst, indem sie Aluminiumchlorid auf unverdünnte Kohlenwasserstoffe einwirken liessen und als Reaction-product grösstentheils Kohlenwasserstoffe mit zwei Seitenketten erhielten, neben einer kleinen Menge höherer Homologer, sowie unveränderter Ausgangssubstanz. Ich vermuthete, dass man durch Anwendung von Benzol als Lösungsmittel, und zwar im Ueberschusse, sodass die Menge der Benzolkerne etwa zehnmal grösser sein würde, als die der Alkylradicale, zu besseren Resultaten gelangen, und zwar, dass man grösstentheils ein monosubstituirtes Benzolderivat erhalten würde, dessen Seitenkette wahrscheinlich zur secundären umgelagert sein würde. Um dieses zu entscheiden, habe ich reines Normalpropylbenzol nach der Wurtz-Fittig'schen Methode dargestellt und es in Benzollösung mit Aluminiumchlorid (35 : 130 : 7 g) am Rückflusskühler erhitzt, bis die Reaction fast gänzlich nachgelassen hatte. In dem Producte, welches eine nur ganz unerhebliche Menge höherer Homologer aufwies, war nur Normalpropylbenzol vorhanden, was von der Nichtumlagerung der Atome unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid zeugte.

Es blieb also noch übrig, das Butylbenzol nach der Methode von Friedel-Crafts darzustellen, wie es bereits Schramm (l. c.) gethan, der aus Primärbutylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid (75 : 300 : 80 g) 50 pCt. der theoretischen Ausbeute an Secundärbutylbenzol erhielt. Ich hoffte, durch Anwendung der Thatsachen, die

¹⁾ Diese Berichte 17, 2816; 18, 657.

²⁾ Diese Berichte 18, 333.

³⁾ Diese Berichte 11, 1251.

⁴⁾ Monatsh. f. Chem. 9, 618.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 270, 155.

Radziwanowski¹⁾ beobachtet hat, eine noch bessere Ausbeute zu erzielen, und stellte mir zu diesem Zwecke sowohl primäres wie secundäres Butylchlorid dar.

Beide Chloride habe ich durch Erhitzen des entsprechenden Alkohols, welcher zuvor mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in der Eis-Salz-Kältemischung gesättigt war, erhalten. Die Darstellung, sowie die Eigenschaften des primären Normalbutylchlorids sind bereits von Lieben und Rossi²⁾ eingehend beschrieben worden; das secundäre Normalbutylchlorid ist dagegen bisher als solches³⁾ nicht dargestellt worden.

Secundäres Normalbutylchlorid (2-Chlorbutan),
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Dasselbe wurde erhalten, indem der secundäre Alkohol mit wenig Wasser versetzt und in einer Eis-Salz-Mischung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt wurde. Die Flüssigkeit nimmt eine gelbliche Farbe mit grünlicher Fluorescenz an; während einiger Stunden auf eine Temperatur über 100° erhitzt, theilt sie sich in zwei Schichten, deren obere, von bräunlicher Farbe, eben das Butylchlorid ist. Wenn die zugeschmolzene Glasröhre, in welcher sich das zu erhitze Gemisch befindet, einige Tage der Zimmertemperatur ausgesetzt wird, so theilt sich ihr Inhalt ebenfalls in jene zwei Schichten, wenn auch die Reaction nicht so weit geht, wie beim Erwärmen. Das Verhalten ist offenbar vom Bau des Alkoholradicals abhängig; die beiden primären Chloride (Normal- und Iso-) entstehen erst durch Erhitzen der erwähnten Gemische, während das tertiäre durch einfaches Einleiten der gasförmigen Salzsäure in den tertiären Alkohol bei 0° entsteht⁴⁾; das secundäre Chlorid steht in dieser Hinsicht in der Mitte zwischen dem primären und dem tertiären Chlorid.

Das durch Auswaschen mit concentrirter Salzsäure und Wasser, sowie durch Fractioniren gereinigte Product ist eine bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, ätherischem Geruch, welcher dem des primären Chlorids ganz unähnlich ist; die Siedetemperatur ist 66.5° (i. D.) unter 731.8 mm Luftdruck und das spec. Gewicht bei 0° 0.8948. Beim Bestimmen der kritischen Temperatur verschwand der Meniscus bei

¹⁾ Rozprawy d. Kais. Akad. in Krakau, Math.-Naturw. Serie 27, 223; diese Berichte 27, 3235.

²⁾ Ann. d. Chem. 158, 160.

³⁾ Cahours und Pelouze haben durch Einwirkung von Chlor auf Butan (welches aus amerikanischem Erdöl stammte) ein Chlorderivat erhalten, welches wahrscheinlich ein nicht ganz reines Secundärbutylchlorid war: es siedete zwischen $65-70^\circ$ und spaltete bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge symm. Dimethyläthylen ab (Ann. Chim. Phys. [4] 1, 11).

⁴⁾ Schramm, Monatsb. f. Chem. 9, 619.

248.4° (Durchschnitt von 12 Beobachtungen) und erschien wieder bei 246.7° (ebenfalls Durchschnitt von 12 Beobachtungen). Eine nach Carius ausgeführte Analyse ergab 38.30 pCt. statt 38.33 pCt. Chlorgehalt.

Darstellung von Secundärbutylbenzol.

I. Aus Primärbutylchlorid.

Die von Radziewanowski¹⁾ gemachten Erfahrungen ausnützend, vergrösserte ich in der Friedel-Crafts'schen Reaction die Menge des Benzols und verkleinerte die Menge des Aluminiumchlorids im Verhältniss zu den Mengen, die gewöhnlich in solchen Fällen angewendet werden. Das Aluminiumchlorid wurde in Gestalt von Aluminiumspähnen und Sublimat, im Verhältniss 1:15 genommen, da diese Radziewanowski'sche Methode überaus bequem ist, und ein Mittel dem Arbeitenden in die Hand giebt, das Aluminiumchlorid immer von derselben Beschaffenheit, absolut trocken und unverdorben; sowie von energischerer Wirkung als gewöhnlich (da es in *étatû nascenti* unter Energieentwicklung auftritt) in äusserst handlicher Form anzuwenden. So wurden z. B. 150 g Butylchlorid, 640 g Benzol, 8 g Aluminium und 120 g Sublimat angewendet. Die Reaction wurde während 1—2 Tagen bei einer Temperatur von ca. 0°, dann bei Zimmertemperatur, schliesslich auf dem Wasserbade am Rückflusskühler geführt, wobei Sorge getragen wurde, dass die Reaction nie zu lebhaft vor sich gehe. Das entstandene Product wurde mittels Schnee zersetzt, dann wie gewöhnlich gereinigt und fractionirt, wobei (aus 350 g Butylchlorid im Ganzen) 314 g Butylbenzol, entsprechend 62 pCt. theoretischer Ausbeute, erhalten wurde, neben 77 g höher siedender Producte. Dieselben wurden nach der Radziewanowski'schen Methode destruir (77 g Producte, 462 g Benzol, 4 g Aluminium und 60 g Quecksilberchlorid auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt), wobei noch 67 g Butylbenzol erhalten wurden, entsprechend zusammen der theoretischen Ausbeute von 75.1 pCt.

Beim sorgfältigen Fractioniren ergab sich jedoch, dass ein Gemisch der beiden normalen Butylbenzole, des primären und des secundären, vorlag, und da der Unterschied der Siedepunkte (180° und 174°) sehr gering ist, war an das Gelingen der Trennung beider Butylbenzole von einander nicht zu denken. Aehnliches wurde schon früher von Heise²⁾ bei der Darstellung von Propylbenzol aus normalem Propylbromid beobachtet und beschrieben. Da aus Heise's Arbeit hervorzugehen schien, dass dieses Verhalten des Alkohol-

¹⁾ Bullet. intern. de l'Acad. de Cracovie, Mai 1894 und Mai 1895; diese Berichte 27, 3285; 28, 1188.

²⁾ Diese Berichte 24, 768.

radicals in Gegenwart von Aluminiumchlorid durch niedere Temperatur begünstigt wird, entschloss ich mich, einen Versuch bei höherer Temperatur durchzuführen, wobei ich in folgender Weise verfuhr:

In einem Kolben, in dessen Hals ein Tropftrichter und ein Rückflusskühler befestigt waren, wurden 240 g Benzol, 3 g Aluminiumspähne und 45 g Mercurichlorid eingeführt¹⁾ und auf einem Wasserbade bis zum Sieden erhitzt. In die siedende Flüssigkeit wurde ein Gemisch von 56 g Primärbutylchlorid mit 200 g Benzol tropfenweise hineingelassen, und der Trichter schliesslich mit 40 g Benzol nachgespült. Als die Reaction schon nachgelassen hatte, wurden nochmals 0.5 g Aluminiumspähne und 7 g Quecksilberchlorid zugesetzt und wieder erhitzt, bis zum Nachlassen der Reaction. Nun wurde die resultirende rothbraune Flüssigkeit auf gewöhnlichem Wege mit Wasser versetzt und fractionirt, wobei 64 g Butylbenzol, entsprechend 79.1 pCt. der theoretischen Ausbeute, erhalten wurden. Durch Destruction der höher siedenden Producte wurden noch 13.5 g des Kohlenwasserstoffs erhalten, was im Ganzen 95.5 pCt. theoretischer Ausbeute entspricht. Es ist dies meines Wissens die höchste Ausbeute an Kohlenwasserstoff, welche mittels der Friedel-Crafts'schen Reaction erhalten wurde. Die Eigenschaften und der Siedepunkt dieses Butylbenzols erwiesen sich als ganz identisch mit denen des Butylbenzols, welches aus Secundärbutylchlorid erhalten wurde.

II. Aus Secundärbutylchlorid.

Die Reaction wurde in der Kälte auf ähnliche Weise, wie oben angegeben, durchgeführt; es wurden 363 g Benzol, 4.5 g Aluminiumspähne und 67.5 g Sublimat genommen, zu welchen unter Eiskühlung ein Gemisch von Secundärbutylchlorid und Benzol (82 : 230 g) eingetröpfelt wurde. Das Reactionsproduct, auf übliche Weise verarbeitet, lieferte 98 g Butylbenzol, entsprechend 82.5 pCt. der theoretischen Ausbeute, neben einer kleinen Menge höher siedender Producte, deren über 250° siedende Antheile nach dem Erkalten krystallinisch erstarrten. Die gereinigten Krystalle schmolzen bei 123—124°, und hatten die Gestalt von leichten, voluminösen, weissen Blättchen, welche an Anthracen erinnerten. Die wiederholt ausgeführte Analyse ergab die Zusammen-

¹⁾ Ich habe mich nachher überzeugt, dass in den Fällen, wo als Reactionsproduct auch Chlorwasserstoff auftritt, die Menge des Quecksilberchlorids weit geringer sein darf, als der Gleichung: $2 \text{Al} + 3 \text{HgCl}_2 = 2 \text{AlCl}_3 + 3 \text{Hg}$ entspricht, da die entstehende Salzsäure immer neue Mengen Aluminiumspähne in Aluminiumchlorid umwandelt. Man kann diese Erfahrung in Anwendung bringen, wenn der dabei nascirende Wasserstoff nicht auf das Reactionsproduct reducirend einwirken kann. Bei Destructionen wird kein HCl gebildet, deshalb muss man in solchen Fällen die volle Quantität HgCl_2 nehmen.

setzung: C = 91.07 pCt., H = 8.67 pCt., welche auf eine Formel $C_{18}H_{20}$ passen würde. Die kleine Menge des Productes erlaubte keine genaue Festsetzung der Formel; jedenfalls ist es kein Tributylbenzol $C_{18}H_{20}$, welches erwartet war, welches aber die Zusammensetzung C = 87.72 pCt. und H = 12.28 haben würde.

Das secundäre Butylbenzol hat einen charakteristischen Geruch, siedet unter 742.4 mm Luftdruck bei 173.2—174.2° und hat bei 213° die Dampfdichte 4.765. Die Dichte der Flüssigkeit, bezogen auf Wasser von 4°, beträgt:

bei 0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°
0.8763	0.8725	0.8687	0.8646	0.8606	0.8523	0.8565	0.8483	0.8443	0.8404	0.8364

Der Ausdehnungscoefficient α aus der Gleichung: $v_t = v_1 (1 + \alpha [t - t_1])$ beträgt:

zwischen	0° und	5.2°	. . .	$\alpha = 0.000827$
"	5.2°	" 15.6°	. . .	$\alpha = 0.000919$
"	15.6°	" 25.4°	. . .	$\alpha = 0.000946$
"	25.4°	" 38.6°	. . .	$\alpha = 0.000973$

Derivate des Secundärbutylbenzols.

p-Butylbenzolsulfonsäure, $C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (1:4).

In das nahe bis zu seinem Siedepunkte erhitzte Butylbenzol wurde unter starkem Umschütteln schwach rauchende Schwefelsäure eingetrüpfelt, bis die Anfangs entstehenden zwei Schichten sich gemischt haben. Nach 24 Stunden wurde das Product mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Die abfiltrirte Auflösung von Baryumsulfonat wurde eingeengt und das Salz durch mehrmalige fractionirte Krystallisation gereinigt, wobei sich zeigte, dass nur ein einheitliches Product vorlag. Durch Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure zu der wässrigen Lösung des Baryumsalzes wurde die wässrige Lösung der freien Säure erhalten, welche nach dem Abdampfen krystallinisch erstarrte; über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum auf Thonplatten getrocknet, schmolz die Säure bei 84—85°. Sie besitzt einen sauren, herben Geschmack, zieht Luftfeuchtigkeit an und zerfließt.

p-Butylbenzolsulfonsaures Baryum, $(p-C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Dieses Salz ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich; aus der heiss bereiteten Lösung krystallisirt es beim Abkühlen in Nadeln oder Blättchen, je nachdem die Lösung weniger oder mehr concentrirt war.

1.7297 g Substanz, lufttrocken, gaben bei der Temperatur von 108° 0.0789 g Wasser ab, entsprechend 1.496 Molekülen Krystallwasser = $1\frac{1}{2} H_2O$. Diese Portion Substanz, aufgelöst und mit Schwefelsäure versetzt, lieferte 0.6824 g $BaSO_4$, was 28.22 pCt. statt 23.5 pCt. Ba entspricht.

p-Butylbenzolsulfonsaures Kalium, $p\text{-C}_4\text{H}_9\text{.C}_6\text{H}_4\text{.SO}_3\text{K}$.

Diese Verbindung wurde durch Wechselwirkung zwischen dem Baryumsalz und Kaliumsulfat erhalten; sie ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nur schwierig in Nadeln, welche zu concentrischen Büscheln vereinigt sind. In starker Kalilauge und in Alkohol löst es sich schwieriger auf und kann vortheilhaft aus Alkohol von 95° Tr. umkrystallisirt werden.

1.3976 g Substanz wurden mit Schwefelsäure benetzt und ausgeglüht, bis die Säure keinen Schwefelwasserstoff mehr austrieb; es resultirte 0.4721 g Kaliumsulfat, was 15.10 pCt. statt 15.49 pCt. Kalium entspricht.

Secundäres *p*-Butylphenol, $p\text{-C}_4\text{H}_9\text{.C}_6\text{H}_4\text{.OH}$.

Dieser Körper wurde durch Zusammenschmelzen des Kaliumsulfonats mit doppelt so viel Kaliumhydroxyd erhalten. Das rohe Phenol riecht charakteristisch juchtenlederartig, was von Verunreinigungen von saurem Charakter herrührt, welche durch Ausschütteln der ätherischen Phenollösung mit Ammoniumcarbonatlösung entfernt werden können. Durch mehrmalige Destillation, Krystallisiren aus wässrigem Alkohol und Austrocknen auf Thonplatten gereinigt, bildet es lange, seidenglänzende Nadeln, welche einen schwachen, angenehmen Geruch aufweisen, welcher an tertiäres Butylphenol¹⁾ erinnert. Es ist in Alkalien, Alkohol und besonders Aether leicht löslich; den Dampf des Letzteren zieht es begierig an und zerfließt. In Wasser kaum löslich, verflüchtigt es sich beim Kochen mit dessen Dämpfen. Es schmilzt bei 53–54° und siedet bei 239.5–240.5° (i. D.) unter 750.6 mm Luftdruck (auf 0° reducirt). Der Geschmack ist brennend; die wässrige Lösung (unter Zusatz von wenigen Tropfen Alkohol) färbt sich mit Eisenchlorid nicht und giebt mit Bromwasser einen orangerothen Niederschlag.

I. 0.1573 g Sbst.: 0.4610 g CO₂, 0.1320 g H₂O. II. 0.1581 g Sbst.: 0.4639 g CO₂, 0.1326 g H₂O.

Ber. C 79.96, H 9.89.

Gef. » 79.98, 80.07, » 9.89, 9.38.

Da der Versuch der Oxydation der Seitenkette in der Kalischnmelze scheiterte, wurde das Phenol mit zwei Molekülen Essigsäureanhydrid einige Stunden lang erhitzt, um das

Secundärbutylphenylacetat, $p\text{-C}_4\text{H}_9\text{.C}_6\text{H}_4\text{.O.COCH}_3$, darzustellen, welches zu Oxydationsversuchen mittels Chromsäure und mittels Chamäleonlösung dienen sollte. Das Acetat wird auf obige Weise glatt erhalten und lässt sich durch vorsichtiges Auswaschen mit Wasser und Fractioniren reinigen. Es ist dies eine wasserklare

¹⁾ Rozprawy d. Kais. Akad. in Krakau 19, 228; diese Berichte 23, 2417.

Flüssigkeit, welche einen angenehmen, anisartigen Geruch hat und bei 255.5° (i. D.) unter 743.9 mm (reducirt auf 0°) Luftdruck siedet. Es mischt sich mit Alkohol und Aether, nicht aber mit Wasser. Das spezifische Gewicht wurde aus Mangel an Substanz nicht genau bestimmt, weicht jedoch nur sehr wenig von dem des Wassers ab, und zwar ist es etwas kleiner.

0.1955 g Sbst.: 0.5385 g CO₂, 0.1478 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₂. Ber. C 74.97, H 8.38.

Gef. » 75.97, » 9.45.

Dieses Acetat wurde in Eisessiglösung mittels Chromsäure oxydirt, wobei es zum Theil unangegriffen zurückblieb, zum Theil aber total verbrannt wurde. Ein kaum besseres Resultat gab die Oxydation mittels der berechneten Menge 4-procentiger Chamäleonlösung: Es wurde eine kleine Quantität eines sauren, krystallinischen Productes erhalten, welche jedoch mit öligen Nebenproducten verunreinigt war; die kleine Menge erlaubte nicht, die Substanz vollkommen zu reinigen, sodass kein scharfer Schmelzpunkt erhalten werden konnte: die Substanz schmolz oberhalb 130°, und da diese Temperatur höher ist, als die der *o*-Acetoxybenzoesäure (118°) und der *m*-Acetoxybenzoesäure (127°), so scheint sie auf die *p*-Acetoxybenzoesäure zu deuten. Da ausserdem bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Kohlenwasserstoffe Toluol, Aethylbenzol, Propylbenzole und Tertiärbutylbenzol in der Hitze die *p*-Sulfonsäure immer in vorwiegender Menge, oder sogar ausschliesslich, entsteht, so darf man daraus schliessen, dass die oben beschriebenen Derivate des Secundärbutylbenzols der Parareihe angehören.

Krakau, II. Chem. Institut der K. K. Jagellonischen Universität.

57. O. Liebknecht und A. P. Willis¹⁾: Molekulare Susceptibilität paramagnetischer Salze der Eisen-Gruppe.

(Eingegangen am 22. Januar.)

Wir haben nach der Methode der unmagnetischen Lösungen, die schon kurz skizzirt wurde²⁾, die molekulare Susceptibilität von 36 Salzen der Metalle: Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer gemessen. Im Allgemeinen haben wir die genügend löslichen Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, Sulfate und Nitrate bestimmt. Auf die

¹⁾ Folgende Arbeit ist nur eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate: in extenso ist die Arbeit mitgetheilt in den Annalen der Physik, Vierte Folge I, 178 ff., auf die wir betreffs aller näheren Angaben, besonders der angewandten Apparate und der bisher diesen Gegenstand berührenden Arbeiten, verweisen.

²⁾ Diese Berichte 32, 3345, Anmerkung.

Beschaffung reinen Materials wurde besonderes Gewicht gelegt. Die Salze waren reine Kahlbaum'sche oder Merck'sche Präparate und wurden vor ihrer Benutzung theilweise noch umkrystallisirt. Die meisten Fluoride, Bromide und Jodide sind hingegen von dem Einen von uns aus reinen Carbonaten dargestellt worden. Die Nickelsalze waren als »kobaltfrei«, die Kobaltverbindungen als »nickelfrei« von Kahlbaum bezogen worden; der Einfluss chemisch nicht nachweisbarer gegenseitiger Verunreinigung auf die gefundene molekulare Susceptibilität dürfte nicht in Betracht kommen.

Die Analyse erfolgte für die Chromsalze, indem mit Ammoniak das Hydroxyd gefällt wurde. Das Mangan wurde aus den Lösungen mit phosphorsäurefreiem (destillirtem) Wasserstoffsuperoxyd als Superoxyd gefällt und als Manganoxydoxydul gewogen. Die Eisensalze wurden theils mit Kaliumpermanganat titrirt, theils die Hydroxyde mit Ammoniak ausgeschieden. Kobalt, Nickel und Kupfer wurden elektrolytisch niedergeschlagen; die beiden ersten in neutraler, mit Ammoniumoxalat versetzter Lösung, Kupfer in salpetersäure- und schwefelsäurehaltiger Lösung.

Die Gesammtheit unserer quantitativen Ergebnisse ist in der Tabelle zusammengestellt. Es bedeutet q die Werthigkeit des Kations in dem betreffenden Salze, a das Atomgewicht¹⁾. Die Metalle sind nach zunehmenden Atomgewichten geordnet; die Reihenfolge für Kobalt und Nickel ist indessen nach reiflicher Prüfung geändert worden; denn nach dem gesammten Verhalten im metallischen oder amalgamirten, »ferromagnetischen« und im gebundenen paramagnetischen Zustande, sowie allen chemischen Eigenschaften nach steht das Kobalt dem Eisen zweifellos weit näher als das Nickel²⁾.

Aus den Zahlenreihen der Tabelle lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die molekulare Susceptibilität zeigt den bekannten Anstieg von Chrom zu Mangan und Eisen, um dann allmählich bis zum Kupfer abzufallen. Sämmtliche vier Halogensalze konnten nur beim zweiwerthigen Mangan, Kobalt und Nickel in einwandfreier Weise untersucht werden; es ergibt sich hier eine regelmässige Zunahme vom Fluorid zum Chlorid mit nachfolgender Abnahme bis zum Jodid. Einfache additive oder vielmehr subtractive Beziehungen liegen dabei offenbar nicht vor. Auffallend ist die durchweg nahe Uebereinstimmung der Chloride und Nitate, die auch für die Ferriverbindungen zutrifft, wo das Bromid, Sulfat und Oxalat bis zu 12 pCt. höhere Werthe ergeben.

¹⁾ Die Erklärung der sonstigen Zeichen siehe: Diese Berichte 32, 3346. Eine Ableitung der dort gegebenen Formel findet sich: Ann. d. Phys., Vierte Folge, Bd. I, 191 ff.

²⁾ Die Atomgewichte sind der Zusammenstellung der Deutschen chemischen Gesellschaft entnommen. Vergl. auch diese Berichte 32, 3347, Anm.

Temperatur: 18°.

 $x = -0.75 \cdot 10^{-6}$.

	Name des Salzes in wässriger Lösung	q	Formel	a	m	$\frac{M_r}{M_s}$	$-\frac{i_m}{x}$	$+i_m$
1	Chromisulfat	3	$Cr_2(SO_4)_3$	52.1	392.88	40.73	$2 > 7990$	0.00599
2	Chromkaliumalaun	3	$CrK(SO_4)_2$	"	283.37	29.63	8400	0.00629
3	Chromammoniumalaun	3	$CrNH_4(SO_4)_2$	"	262.80	30.77	8070	0.00605
4	Chromnitrat	3	$Cr(NO_3)_3$	"	238.22	35.28	8400	0.00629
5	Manganfluorid	2	MnF_2	55.0	93.00	215.71	20060	0.01504
6	Manganchlorid	2	$MnCl_2$	"	125.90	163.10	20530	0.01540
7	Manganbromid	2	$MnBr_2$	"	214.92	94.63	20340	0.01524
8	Manganojodid	2	MnJ_2	"	308.70	65.49	20220	0.01516
9	Manganosulfat	2	$MnSO_4$	"	151.06	138.65	20190	0.01514
10	Manganammoniumsulfat	2	$Mn(NH_4)_2(SO_4)_2$	"	283.28	71.04	20130	0.01509
11	Manganonitrat	2	$Mn(NO_3)_2$	"	179.08	114.37	20480	0.01536
12	Ferrojodid	2	FeJ_2	56.0	309.70	55.18	17090	0.01282
13	Ferrosulfat	2	$FeSO_4$	"	152.06	111.72	16990	0.01272
14	Ferroammoniumsulfat	2	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	"	284.28	59.42	16890	0.01268
15	Ferrichlorid	3	$FeCl_3$	"	162.35	111.14	18040	0.01358
16	Ferribromid	3	$FeBr_3$	"	295.88	66.77	19750	0.01482
17	Ferrisulfat	3	$Fe_2(SO_4)_3$	"	400.18	101.06	$2 > 20200$	0.01515
18	Ferriammoniumalaun	3	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	"	266.20	75.64	20140	0.01510
19	Ferriammoniumoxalat	3	$Fe(NH_4)_2(C_2O_4)_2$	"	250.08	81.75	20450	0.01538
20	Ferrinitrat	3	$Fe(NO_3)_3$	"	242.12	74.48	18030	0.01352
21	Kobaltofluorid	2	CoF_2	59.0	97.00	142.60	13880	0.01037
22	Kobaltchlorid	2	$CoCl_2$	"	129.90	103.21	14060	0.01054
23	Kobaltbromid	2	$CoBr_2$	"	218.92	63.13	13820	0.01036
24	Kobaltojodid	2	CoJ_2	"	312.70	44.08	13790	0.01034
25	Kobaltosulfat	2	$CoSO_4$	"	155.06	87.65	13590	0.01019
26	Kobaltonitrat	2	$Co(NO_3)_2$	"	183.08	76.62	14030	0.01052
27	Nickelofluorid	2	NiF_2	58.7	96.70	61.50	5950	0.00446
28	Nickelochlorid	2	$NiCl_2$	"	129.60	46.02	5960	0.00447
29	Nickelobromid	2	$NiBr_2$	"	218.62	27.00	5900	0.00442
30	Nickelojodid	2	NiJ_2	"	312.40	18.62	5820	0.00436
31	Nickelosulfat	2	$NiSO_4$	"	154.76	37.39	5790	0.00435
32	Nickelonitrat	2	$Ni(NO_3)_2$	"	182.78	32.31	5910	0.00448
33	Cuprichlorid	2	$CuCl_2$	63.6	184.50	16.33	2200	0.00165
34	Cupribromid	2	$CuBr_2$	"	223.52	9.40	2090	0.00157
35	Cuprisulfat	2	$CuSO_4$	"	159.66	13.72	2190	0.00164
36	Cuprinitrat	2	$Cu(NO_3)_2$	"	187.68	11.54	2170	0.00168

Hrn. W. Meyerhoffer sind wir für die freundliche Ausführung mehrerer Analysen zu Dank verpflichtet. Die Untersuchungen wurden in dem Laboratorium des Hrn. H. du Bois und im wissenschaftlich-chemischen Laboratorium, Berlin N^o ausgeführt.

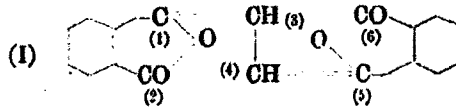
Berlin, December 1899.

58. S. Gabriel und James Colman: Ueber die Constitution der Naphtoylbenzoesäure, des Naphtanthraquinons und Naphtanthracens.

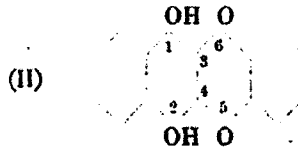
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 24. Januar.)

In ihrer Abhandlung über die Umwandlungen des Aethindiphtalids



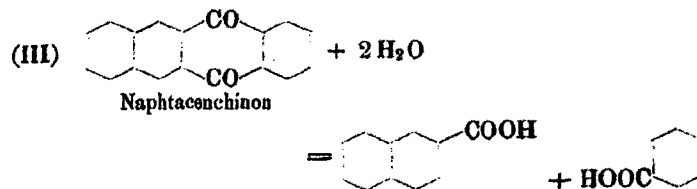
haben S. Gabriel und E. Leupold¹⁾ geschlossen, dass dem Isoäthindiphtalid, in welches jene Verbindung unter dem Einflusse des Natriummethylates sich umlagert, die Constitution



Dioxynaphtacenchinon (= Isoäthindiphtalid).

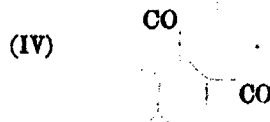
zukommt.

Es wird nämlich das aus diesem Dioxychinon erhaltliche Naphtacenchinon durch Kali in Benzoesäure und β -Naphtoesäure gespalten, ein Vorgang, der sich ungezwungen durch die Gleichung



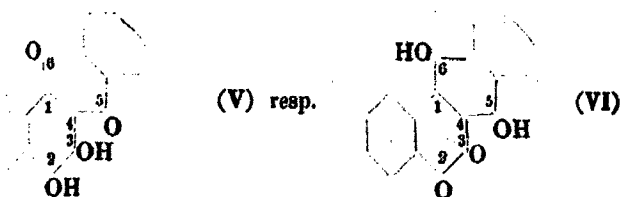
ausdrücken lässt.

Allerdings würden dieselben Spaltungsproducte auftreten können, käme Letzterem Chinon die Formel



¹⁾ Diese Berichte 31, 1272.

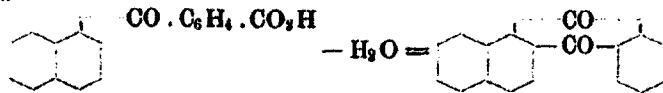
zu. Aber alsdann müsste die Formel des Isoäthindiphtalids dem Schema



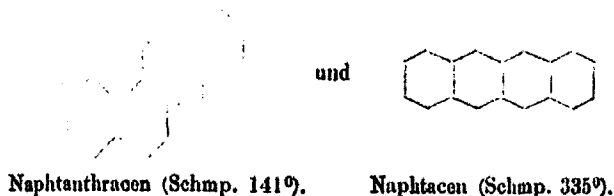
entsprechen. Diese beiden besitzen jedoch der früher gewählten Formel II gegenüber den Nachtheil, dass bei der Umlagerung des Äthindiphtalids, welches die 4 Sauerstoffatome an den Kohlenstoffatomen 1, 2, 5 und 6 enthält, die Verschiebung des einen Sauerstoffatoms von 1 nach 3 anzunehmen wäre, während nach der alten Formulierung (II) die Sauerstoffatome sämmtlich an ihren Plätzen (1, 2, 5, 6) verbleiben.

Die Unhaltbarkeit der Formeln V und VI für das Isoäthindiphtalid wird aber auch durch folgende Beobachtung erwiesen: die Formel IV des Chinons, auf welche sich die Formeln V und VI stützen, kommt, wie wir zeigen konnten, einer bereits vor längerer Zeit von K. Elbs¹⁾ bereiteten Verbindung, dem Naphtanthrachinon (Schmp. 168°), zu, welches vom Naphtacenchinon (Schmp. 294°) durchaus verschieden ist.

Das Naphtanthrachinon vom Schmp. 168° ist nämlich, wie sein Entdecker bereits vermuthet hat, die $\alpha\beta$ -Verbindung, denn wir konnten die Naphtoyl-*o*-benzoësäure, aus der es durch Wasserentziehung entsteht, durch Ueberführung in α -Naphtoësäure als α -Naphtoyl-*o*-benzoësäure charakterisiren, sodass die Bildung des Naphtanthrachinons wie folgt verläuft.



Demnach ist auch das Naphtanthracen, welches nach K. Elbs²⁾ durch Zinkstaub und Ammoniak aus dem Naphtanthrachinon entsteht, eine $\alpha\beta$ -Verbindung. Man hat also die Isomeren $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$,



¹⁾ Diese Berichte 19, 2209.

²⁾ ebend. 2211.

Experimentelles.

Darstellung der α -Naphtoyl-*o*-benzoesäure. Da diese Säure nach den Angaben von Friedel und Crafts¹⁾ nur in sehr geringer Ausbeute erhalten wird, haben wir das Verfahren mit Erfolg dahin abgeändert, dass wir dem Gemisch der Componenten Schwefelkohlenstoff hinzufügten. Wir verfahren schliesslich wie folgt:

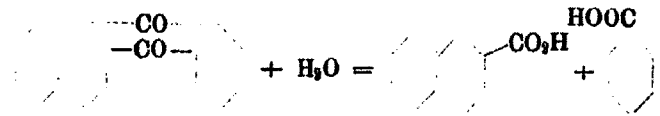
40 g Phtalsäureanhydrid schüttet man in eine heisse Lösung von 80 g Naphtalin in 400 ccm Schwefelkohlenstoff und fügt unter Umschwenken allmählich 150 g Aluminiumchlorid hinzu. Das Ganze wird 24 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt, der oben ein abwärts gebogenes Rohr trägt, damit das durch die stetig entweichende Salzsäure aus der Luft angezogene Wasser nicht zurücktropft. Alsdann giesst man den Schwefelkohlenstoff ab. Die rückständige, schwärzliche, bröckliche Masse wird zerkleinert und in salzsäurehaltiges Wasser allmählich eingetragen. Ist die Reaction vorüber, so bläst man unverändertes Naphtalin mit Dampf ab. Das nicht flüchtige, braune, zähe Harz wird nun mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Kalilauge unter Einleiten von Dampf gekocht, wobei es sich schliesslich fast völlig löst. Die vom Ungelösten abgossene kaffeebraune Flüssigkeit versetzt man nach dem Erkalten unter heftigem Rühren so lange mit sehr verdünnter Salzsäure, bis eine vom ausgefallenen Gerinnsel abfiltrirte Probe eben farblos oder höchstens schwach gelb erscheint, und filtrirt ab. Das Filtrat wird jetzt siedend mit Salzsäure übersättigt; es entsteht eine weisse Emulsion, die sich beim Durchrühren zu einer gelben, zähen, nach dem Erkalten bröcklichen Masse verdichtet (27 g). Das Product lieferte, aus 200 ccm siedendem Benzol umkrystallisirt, 24 g einer körnig krystallinischen Säure, die indess noch nicht reine Naphtoylbenzoesäure darstellte, da sie schon gegen 150° zu sintern begann, während die reine Säure erst bei 173° schmilzt. Zur Reinigung wurde sie in das schwer lösliche Baryumsalz verwandelt, daraus wieder freigemacht und wiederholt aus Benzol umkrystallisirt, bis sie den richtigen Schmelzpunkt zeigte.

Die Kalischmelze der Naphtoylbenzoesäure führten wir in der Weise aus, dass wir 1.5 g reine Säure, mit 7 g Kaliumhydrat verrieben, im Silbertiegel $\frac{1}{4}$ Std. lang bei 160° unter Umrühren schmolzen. Die Schmelze löste sich in Wasser unter Abscheidung einer Trübung, die sich mit Dampf abblasen und durch ihr Verhalten als Naphtalin erkennen liess. Die klare, heisse Lösung gab mit Salzsäure übersättigt eine Emulsion, die sich zu Nadelchen verdichtete; sie wurden noch heiss abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltenen farblosen Nadelchen zeigten den Schmelz-

¹⁾ Bull. soc. chim. 34, 531.

punkt 159—160° und verwandelten sich bei der Destillation mit Natronkalk in Naphtalin, bestanden also aus α -Naphtoëssäure (die β -Säure schmilzt bei 181—182°). Die Ausbeute an α -Naphtoëssäure war nur gering, da, wie angegeben, bei der Kalischmelze reichlich Naphtalin auftritt. —

Die Kalischmelze des Naphtanthrachinons konnte, da es eine $\alpha\beta$ -Verbindung ist, je nach dem Verlauf der Spaltung entweder α - oder β -Naphtoëssäure ergeben. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir eine Mischung von 1 g Naphtanthrachinon und 4 g Kalihydrat im Silbertiegel über einer kleinen Flamme erhitzt; es bildeten sich zunächst schwarze, bröckliche Massen, die allmählich dickflüssig wurden und schliesslich als dunkles Pulver die Schmelze erfüllten. Das Product löste sich unter Zurücklassung geringer Mengen schwarzer Substanz in Wasser mit braungelber Farbe; die filtrirte Lösung gab mit Salzsäure eine dunkle, flockige Fällung; diese wurde mit verdünntem Ammoniak gelöst, die braune Lösung mit Thierkohle entfärbt und heiss mit Salzsäure versetzt, worauf ein farbloser, krystallinischer Niederschlag ausfiel. Nach dem Umkrystallisiren bildete er feine, verfilzte Nadelchen, sinterte von 178° an und schmolz bei 182—182.5°; demnach lag β -Naphtoëssäure vor. Die Spaltung war also wie folgt verlaufen:



Berichtigungen.

- Jahrg. 32, Heft 6, S. 1661, Z. 19 v. o. lies: »C₁₄H₁₀O₅N₃« statt »C₁₄H₁₀O₃N₃«.
 » 32, » 6, » 1661, » 8 v. u. lies: »C₁₄H₁₀O₅N₃« statt »C₁₄H₁₀O₃N₃«.
 » 32, » 18, » 3638, » 7 v. o. lies: »nach einstündigem Stehen« statt »Erhitzen«.
 » 32, » 18, » 3624, » 9 v. u. lies: »Schmp. + 8°« statt »Schmp. + 48°«.



Sitzung vom 12. Februar 1900.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass das langjährige Mitglied der Gesellschaft, Hr. Apotheker

THEODOR SALZER

in Worms — der Entdecker der Unterphosphorsäure — am 29. Januar in Folge eines Schlaganfalles verschieden ist.

Die Versammelten erheben sich zu Ehren des Verstorbenen.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 22. Januar d. J.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Stillich, O., Berlin;
Buchholz, Y., Hannover;
Bakscht, A., } Heidelberg;
Asriel, M., }
Fiedler, Dr. K., München;
Pugin, M., Heidelberg;
Blix, M., Berlin;
Blaise, Lille;
Maier, J., } Braunschweig;
Blacher, L. v., }
Lips, C. H., Berlin;
Weil, S., Ozorköw;
Gaumer, M., } Giessen;
Wiplinger, C., }
Lapworth, Dr. A., London;
Petermann, Dr. E., } Marburg;
Heuser, G., }
Lang, Dr. J., Griesheim;
Groll, F., Berlin;
Hirsch, H., } Charlottenburg;
Mamlock, L., }
Jchioka, Dr. T., Stevenston;
Harper, Prof. H. W., Austin;
Hachumian, C., Berlin;

Feller, M., (Leipzig;
 Mottek, S., (Leipzig;
 Naaninger, Dr. A. W., Buitenzorg;
 Hedenstrom, Dr. A. v., Riga;
 Stern, Dr. M., Charlottenburg;
 Jegorow, J., Petrowskoje;
 Groshoff, E.,
 Atchinson, E., } Berlin;
 Schütz, M., }
 Ulrich, A., }
 Kohn, H., Charlottenburg;
 Kohner, Dr. E., Halle;
 Rosenberg, H., Berlin;
 Briggs, J. F., London;
 Siebner, Dr. E., Berlin;
 Hoffsummer, D., Berlin;
 Otto, Dr. W., Leipzig;
 Frank, F., Berlin;
 Frobenius, O., Charlottenburg.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Tower, Olin F., Ph. D., Cleveland, Ohio, Adelbert College
 (durch E. W. Morley und H. Grüner);
 Hunkel, Carl G., Chicago, Ill., 2431 Dearbornstr. (durch
 P. Jacobson und F. Sachs);
 Schulze, Heinrich, Schiffstr. 13,
 Leidl, Dr. Leonhard, Gruckerstr. 5, } Erlangen (durch
 Pohl, Willibald, Bayreutherstr. 31, } C. Paal und
 Krahe, Eduard, Lammstr. 8, } H. Apitzsch);
 Schultz, C. H.,
 Flinn, F. B.,
 Chambliss, H.,
 Yamaguchi, Kisaburo, } Baltimore, John Hopkins Uni-
 Simmons, W. W., } versity (durch I. Remsen und
 Chambers, V. G., } E. Renouf);
 Horn, D. W.,
 Clark, F. E.,
 Berthold, Otto, Leverkusen (durch O. Dressel und C.
 Hagemann);
 Back, Arthur, Wiesbaden, Laboratorium Fresenius (durch
 E. Hintz und W. Fresenius);
 Nabl, Arnold, Wien IV., Wiedner Hauptstr. 61 (durch
 E. Lippmann und A. Fischer);
 Henry, Prof. Paul, Löwen-Univers. (durch L. Henry und
 C. Liebermann);

- Bongert, André, Préparateur à l'Institut chim., Nancy,
Rue de l'abbé Grégoire 22 (durch P. Th. Müller und
L. Bouveault);
- Charante, I. Moll van, }
Villapark Oegsgees } (durch J. M. v. Bemmelen
Middelberg, W., Leiden, } und E. A. Klobbie);
Boommart 11
- Mouneyrat, Dr. A., Berlin N., Elsasserstr. 20 (durch E.
Fischer und P. Jacobson);
- Anderson, P. J., Aberdeen, Scotland, Marishal Coll. (durch
F. R. Japp und T. S. Murray);
- Ney, Adolph, Frohburgerstr. 11,
Scherrer, Adolph, Clausiusstr. 41, }
Kieser, A. Martin, Zähringerstr. 32, } Zürich
Rechenberg-Linten, Paul von, Hinter- } (durch
bergstr. 69, } A. Werner
Kalkmann, Dethard, Universitätsstr. 18, } und
Stünzi, Robert, Sonnegstr. 16, } A. Corti);
Bindschedler, Emil, Steinwiesstr. 4,
Ebler, E., Heidelberg, Neue Schlosstr. 10 (durch E. Knoeve-
nagel und W. Strecker);
- Richard, Ludwig, Windmühlen- }
strasse 47, } Leipzig (durch M. Sieg-
Smolny, Max, Brüderstr. 63, } fried und R. Krüger);
- Schneider, Dr. Wilhelm, Butzbach, Oberhessen (durch
O. Dressel und F. Quincke);
- Kaufmann, Dr. Adolf, }
Faber, Dr. Willy, } Karlsruhe i. B., Chem. Labor.
Russ, Franz, } Polytechn. (durch H. Bunte
und F. Haber);
- Brittain, Charles Edward, The Rawlins School, Quorn,
Longborough (durch A. Smithells und J. B. Cohen);
- Sonneborn, Ferdinand, Basel, Univers.-Laboratorium,
Bernoullianum (durch J. Piccard und F. Fichter);
- Jacob, Dr. Henry, Genf, Rue de l'entrepôt (durch C.
Graebe und F. Ullmann);
- Blumenthal, Dr. med. Ferd., Privatdocent an d. Univers.,
Berlin W., Victoriast. 31 (durch A. Pinner und A. Wohl);
- Sander, Willy, Berlin W., Nürn- }
bergerstr. 21 } (durch
Wedelstädt, Ernst von, Potsdam, } W. Traube und
Schockstr. 30 } F. Heinemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortges. von Carl Hell u. Carl Haussermann. Lfrg. 85. Braunschweig 1900.
 974. Richter, M. M. Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 37. Lfrg. Hamburg, Leipzig 1900.
 995. v. Miller, W. und Killiani, H. Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 3. Aufl. München 1897.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Auszug aus dem
 Protocoll der Vorstands-Sitzung
 vom 22. Januar 1900.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder C. Liebermann, E. Buchner, Th. Diehl, S. Gabriel, G. Kraemer, A. Pinner, C. Schotten, H. Wichelhaus, W. Will, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

Auszug aus No. 15. Der Vorstand fährt in der Berathung der Maassnahmen für die Betheiligung der Gesellschaft an der Pariser Ausstellung fort.

18. Der Vorstand nimmt ein Schreiben von Hrn. Beilstein zur Kenntniss, durch welches Hr. Beilstein in Beantwortung des an ihn gerichteten Glückwunschschriftens (vgl. diese Berichte 82, 3507) der Gesellschaft für die Theilnahme an seinem Werke Dank sagt.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

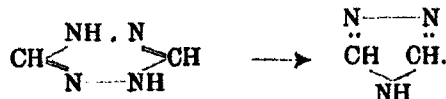
Mittheilungen.

59. M. Busch und C. Heinrichs: Umwandlung von Tetrazin- in Triazol-Derivate.

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

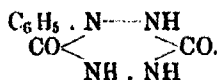
(Eingegangen am 31. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

In der soeben erschienenen Abhandlung: »Ueber die Polymerisations-
producte aus Diazoessigester«, berichten Hantzsch und Silberrad¹⁾
u. A. über die Verwandlung eines sechsgliedrigen Stickstoffkohlenstoff-
ringes in einen fünfgliedrigen: Hydrotetrazin geht unter dem Einfluss
von salpetriger Säure in 1.2.4-Triazol über:

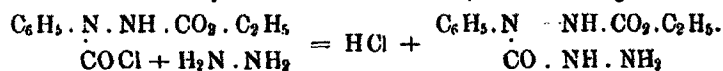


Diese Mittheilung interessirte uns um so mehr, als wir ebenfalls
diese eigenthümliche Reaction auf dem gleichen Gebiete beobachtet
haben; wir halten es deshalb für angebracht, unsere Versuche, die
bereits im vergangenen Sommer ausgeführt wurden, aber erst im Zu-
sammenhang mit anderen Arbeiten veröffentlicht werden sollten, jetzt
im Anschluss an obige Publication zur Kenntniss zu bringen.

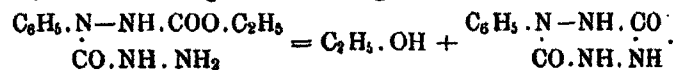
Unsere Versuche beziehen sich auf das Monophenylurazin:



Zu dieser Verbindung gelangten wir ausgehend vom α -Carbonyl-
chlorid des Phenylcarbazinsäureäthylesters²⁾, welches sich mit Hy-
drazin zu dem Phenylcarbazidcarbonsäureäthylester vereinigt:



Das Hydrazid spaltet ausserordentlich leicht Alkohol ab, wobei
unter innerer Condensation das oben genannte Phenylurazin ent-
steht, wie dies in folgender Gleichung zum Ausdruck kommt:

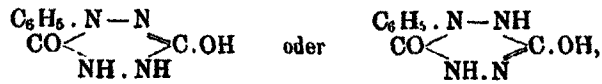


Die Tendenz zur Bildung dieses Ringcomplexes ist so gross, dass
wir das Hydrazid nicht in reiner Form isoliren konnten, es war

¹⁾ Diese Berichte 88, 58.

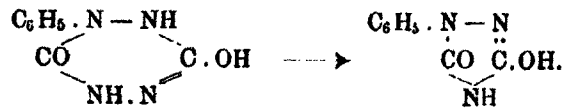
²⁾ Stern, Journ. für prakt. Chem. 60, 238.

stets mit grösseren oder geringeren Mengen Urazin vermennt. Bei Gegenwart von Alkali vollzieht sich der Process schnell und vollständig. — Die nahen Beziehungen der neuen Verbindung zu der Stammsubstanz, dem Urazin¹⁾, sowie dem am längsten bekannten Diphenylurazin²⁾ geben sich in ihren Eigenschaften deutlich zu erkennen; so besitzt sie neben dem hohen Schmelzpunkt namentlich auch die stark saure Natur der letzterwähnten Tetrazine. Das Monophenylurazin ist eine einbasische Säure; durch Methylierung wird es gleich dem Diphenylderivat in eine Monomethyl-Verbindung übergeführt, die keine sauren Eigenschaften mehr erkennen lässt. Es scheint uns deshalb auch der Charakter der Verbindung besseren Ausdruck zu finden in einer der beiden tautomeren Formeln:



von denen wir die letztere vorziehen möchten, da der Körper keine Neigung zeigt, in eine Azoverbindung überzugehen.

Wie Eingangs angedeutet, wird das neue Tetrazin unter dem Einfluss der salpetrigen Säure in ein Triazolderivat, das bereits von Pinner³⁾ dargestellte Phenylurazol, umgewandelt:



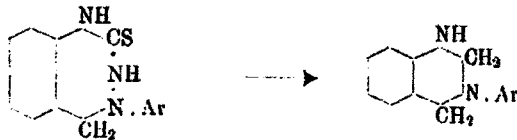
Diese merkwürdige Eliminierung von Stickstoff als Glied eines Stickstoffkohlenringes⁴⁾ lässt sich übrigens nicht allgemein bei Tetrazinen des vorliegenden Ringsystems durchführen, wir fanden vielmehr,

¹⁾ Curtius und Heidenreich, Journ. für prakt. Chem. 52, 454.

²⁾ Pinner, diese Berichte 21, 2330; Heller, Ann. d. Chem. 263, 282; Rupe, diese Berichte 32, 16.

³⁾ Diese Berichte 20, 2358.

⁴⁾ Es mag bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen werden, dass die Entfernung eines Ringgliedes unter Erhaltung der Ringconfiguration bereits vor längerer Zeit auf dem Gebiete der Stickstoffkohlenstoffringe beobachtet wurde, und zwar handelt es sich hier um die Verwandlung eines sieben-gliedrigen in ein sechsgliedriges System: Die ringförmigen Harnstoffe der *o*-Aminobenzylarylhazirine lassen sich unter Eliminierung einer Imidogruppe in Tetrahydrochinazoline überführen (Busch, diese Berichte 27, 2900).



Experimentelles.

Bei der Bereitung des als Ausgangsmaterial dienenden Carbonylchlorids des Phenylcarbazinsäureäthylesters¹⁾ zeigte sich, dass die Vorschrift Heller's²⁾ sich für die Gewinnung grösserer Mengen des Carbazinsäureesters nicht eignet, da einerseits die Ausbeute sehr gering und andererseits das Rohproduct durch schmierige Beimengungen stark verunreinigt ist; abgesehen davon, wird dabei die Hälfte des Phenylhydrazins als Chlorhydrat abgeschieden und so der Reaction entzogen. Wir haben die Darstellungsmethode dahin abgeändert, dass wir die Einwirkung des Chlorkohlensäureesters auf Phenylhydrazin in wässriger Lösung unter Zusatz von Pyridin sich vollziehen lassen; auf diese Weise bekommt man reines Rohproduct in vorzüglicher Ausbeute. Wir verfahren folgendermaassen:

Ein Gemisch von Phenylhydrazin und überschüssigem Pyridin wird mit der 4—5-fachen Menge Wasser versetzt, wobei glatte Lösung erfolgt, und Chlorkohlensäureester in möglichst genau äquimolekularer Menge unter stetem Schütteln langsam eingetropft. Der Phenylcarbazinsäureester setzt sich als gelbes Oel zu Boden, das bei kräftigem Durchschütteln unter Kühlung bald zu kugeligen Aggregaten erstarrt. Zur völligen Entfernung des Pyridins wäscht man das Rohproduct mit etwas verdünnter Essigsäure nach und krystallisirt aus Benzol-Ligroin um.

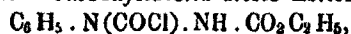
Die Ausbeute an Carbazinsäureester wird bedeutend vermindert, sobald man einen Ueberschuss an Chlorkohlensäureester anwendet oder wenn zu wenig Pyridin zugegen ist. Es bildet sich alsdann mehr von dem schon von Rupe und Labhardt³⁾ beschriebenen Phenylhydrazin- α - β -dicarbonsäureester, $C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; derselbe entsteht auch unter den oben angegebenen Bedingungen in geringer Menge, kann jedoch von dem Carbazinsäureester durch fractionirte Krystallisation aus Ligroin leicht getrennt werden; er findet sich dabei in den letzten Mutterlängen. Gleich Rupe und Labhardt erhielten wir diesen Ester aus niedrig siedendem Ligroin in grossen, wasserhellen Prismen, die bei 58—59° schmelzen.

$C_{17}H_{14}N_2O_4$. Ber. C 57.14, H 6.37, N 11.11.

Gef. » 57.59, » 6.35, » 11.29.

Einwirkung von Phosgen auf Carbazinsäureäthylester.

A. Stern hat l. c. vor einiger Zeit aus Phosgen und Carbazinsäureäthylester das α -Carbonylchlorid dieses Esters,



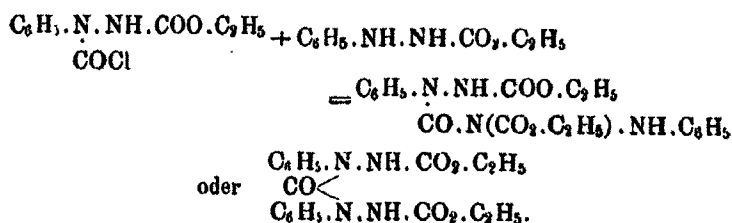
erhalten. Als wir nach der dort gegebenen Vorschrift 20 g Ester mit Phosgen behandelten, erhielten wir zu unserem Erstaunen kein

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 60, 238.

²⁾ Ann. d. Chem. 263, 278.

³⁾ Diese Berichte 82, 14.

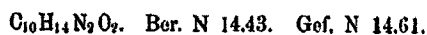
Chlorid, sondern einen chlorfreien Körper vom Schmp. 194°. Bei Wiederholung des Versuchs mit kleinen Mengen (2—3 g) entstand jedoch wieder das Chlorid. — Die Analyse des chlorfreien Productes zeigte, dass dasselbe durch Wechselwirkung zwischen 1 Mol. Phosgen und 2 Mol. Ester entstanden sein musste; thatsächlich liess sich die Verbindung auch aus dem eben erwähnten Säurechlorid und Carbazinsäureäthylester synthetisiren; hierbei konnte nun der Eingriff des Chlorids in α - oder β -Stellung des Carbazinsäureesters erfolgen, sodass bezüglich der Constitution des Reactionsproductes zwei Möglichkeiten vorlagen, entsprechend der Formel:



Wir halten die zweite Formel für die richtige, da 1. erfahrungsgemäss β -acylirte Hydrazine einen weiteren Säurerest in α -Stellung aufnehmen und 2. der Methylphenylhydrazidomeisensäureäthylester¹⁾, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_3) \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, wie ein entsprechender Versuch lehrte, überhaupt nicht mehr mit dem in Frage stehenden Säurechlorid reagirte.

Nachdem wir auf diese Weise Einblick in die Reaction zwischen Phosgen und dem Carbazinsäureester gewonnen hatten, war der Weg zur Darstellung des einen oder des anderen der beiden Reactionsproducte angedeutet: findet Phosgen bei dem Process Ester im Ueberschuss vor, so sollte sich das Carbohydrazid, im entgegengesetzten Falle das Säurechlorid bilden. Dies ist in Wirklichkeit der Fall, und haben sich dem entsprechend die folgenden Darstellungsmethoden für die beiden Verbindungen ergeben.

¹⁾ Der zu dem vorliegenden Zweck dargestellte Ester (α -Methylphenylhydrazin- β -carbonsäureäthylester) entsteht ziemlich glatt, wenn man Methylphenylhydrazin in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Pyridin mit Chlorkohlensäureäthylester behandelt. Das salzsaure Pyridin wird durch Ausschütteln mit Wasser entfernt, der Aether abdestillirt und der ölige Rückstand in Eismischung zum Erstarren gebracht. Durch Abpressen auf Thon wurde das Rohproduct von den öligen Beimengungen befreit und dann aus Ligroin umkrystallisirt. Weisse Nadeln, die von den gebräuchlichen Solventien leicht aufgenommen werden, am wenigsten von Gasolin und Wasser. Schmp. 50°.

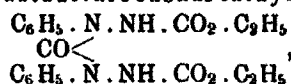


Darstellung des Phenylcarbazinsäureester-
α-carbonylchlorids.

Man erwärme eine 20-procentige Lösung von Phosgen in Toluol (65–70 g) in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbad, bis die Gasentwicklung heftig zu werden beginnt, und lasse jetzt eine heisse Lösung von Phenylcarbazinsäureester (10 g) in Benzol innerhalb weniger Minuten unter stetem Umschütteln einfließen. Alsdann destillirt man ca. $\frac{1}{4}$ der Flüssigkeit ab und stellt den Rückstand auf Eis; dabei krystallisirt das Chlorid in weissen, zu kugeligen Aggregaten verwachsenen Nadelchen aus. Aus der Mutterlauge können die letzten Antheile durch Einengen und Zusatz von Gasolin isolirt werden.

Das gewonnene Product ist für die Weiterverarbeitung hinlänglich rein, es zeigt im Uebrigen die von Stern l. c. angegebenen Eigenschaften; aus Alkohol krystallisirt es in derben Prismen. Die Ausbeute hängt wesentlich von der Qualität der angewandten Phosgenlösung ab und ist im günstigsten Falle eine nahezu quantitative. Man vermeide die Toluollösung auf freier Flamme zu weit abzu-destilliren, da sich das Chlorid dabei unter Salzsäureabgabe in das Phenyläthoxybiazolon¹⁾ umsetzt.

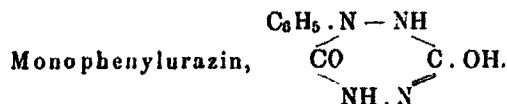
Diphenylcarbaziddicarbonsäureäthylester,



entsteht beifolgender Arbeitsweise: In die kochende Lösung von 10 g Carbazinsäureester in Benzol lässt man tropfenweise 20 g der käuflichen Phosgenlösung einfließen; alsdann erhitzt man noch etwa 15 Minuten zum Sieden, destillirt das Benzol ab und entfernt die letzten Antheile Toluol in einer flachen Schale auf dem Wasserbad. Der bei Eiskühlung zu einem barten Krystallkuchen erstarrende Rückstand wurde durch Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt; wir erhielten so weisse Nadelchen, die bei 194° schmolzen. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5$. Ber. C 59.06, H 5.70, N 14.50.

Gef. » 59.22, » 5.91, » 14.53.



Das Chlorid des Phenylhydrazindicarbonsäureesters wirkt auf Hydrazinhydrat sehr energisch ein. Man fügt eine concentrirte alkoholische Lösung des Chlorids zu der doppelten molekularen Menge

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 60, 239.

Hydrazinhydrat (in 50-procentiger wässriger Lösung), wobei sich die Reactionswärme event. bis zum Sieden der Flüssigkeit steigert, und dampft, da auf Zusatz von Wasser keine Ausscheidung erfolgt, auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Der Rückstand besteht aus salzsaurem Hydrazin, Monophenylcarbazoncarbonsäureäthylester und Monophenylurazin; es hat unter den Bedingungen der Reaction also bereits eine theilweise Condensation des Esters zum Tetrazin stattgefunden. Da die genannten Körper sich wegen gleicher Löslichkeit schwer trennen liessen und auf Zusatz von Alkali und Ammoniak zwar das Urazin leicht in Lösung ging, dabei zugleich aber auch der noch vorhandene Ester vollständig in Letzteres übergeführt wurde, so haben wir gleich die ganze Menge auf Tetrazin verarbeitet. Aus der alkalischen Lösung fällt beim Ansäuern das Monophenylurazin gleich in hübschen, farblosen Prismen aus; durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man grosse, lange, Phtalsäureanhydrid ähnliche Nadeln, aus Alkohol glänzende Blättchen. Schwer löslich in Benzol und Aether, fast unlöslich in Ligroïn. Schmp. 244—245°.

Die Substanz wird von verdünnter Natronlauge und Ammoniak, sowie auch von Alkalicarbonat leicht aufgenommen; sie zeigt keine basischen Eigenschaften. Eisenchlorid und Quecksilberoxyd lassen den Körper unverändert; Kaliumpermanganat und Salpetersäure wirken entweder nicht ein oder unter vollkommener Zersetzung.

$C_8H_5N_4O_2$. Ber. C 50.00, H 4.16, N 29.16.
Gef. » 50.20, » 4.40, » 29.06.

Das Kalium- wie das Natrium-Salz des Monophenylurazins krystallisiren in schönen, glänzenden Nadeln; dieselben sind sehr leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in concentrirtem Aetzkalkali; man isolirt sie demgemäss durch Zusatz von concentrirter Lauge zur wässrigen Lösung.

Wir haben das Natriumsalz analysirt; dasselbe enthält 4 Mol. Krystallwasser.

$C_8H_7N_4O_2Na + 4 H_2O$. Ber. H_2O 24.47. Gef. H_2O 24.39.

Die bis zur Gewichtskonstanz im Toluolbad getrocknete Substanz besass den geforderten Gehalt an Na.

$C_8H_7N_4O_2Na$. Ber. Na 10.74. Gef. Na 11.18.

Das Phenylurazin lieferte mit Essigsäureanhydrid ein Gemenge von verschiedenen Körpern, die sich nicht trennen liessen; ein einheitliches Product resultirte, als wir mit reichlich Anhydrid unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat ca. 1 Stunde kochten.

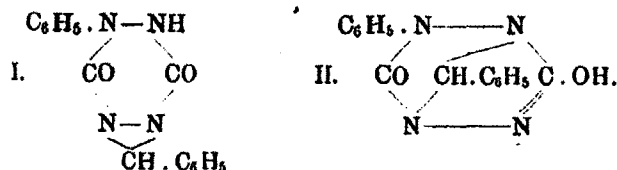
Das auf diese Weise entstehende Acetylderivat krystallisirte aus Alkohol in schönen, farblosen Blättern, die scharf bei 128° schmolzen. Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, sehr schwer in Wasser und Ligroïn.

Durch gelindes Erwärmen mit Natronlauge tritt Verseifung ein. Der Analyse zu Folge liegt das Triacetylphenylurazin, $C_9H_5N_4O_9$ $(CO \cdot CH_3)_3$, vor.

$C_{14}H_{14}N_4O_5$. Ber. C 52.82, H 4.40, N 17.61.
Gef. » 52.98, » 4.67, » 17.71.

Monophenylurazin und Benzaldehyd.

Die Condensation vollzieht sich beim kurzen Erhitzen der Componenten in concentrirter alkoholischer Lösung. Aus der gut gekühlten Flüssigkeit setzten sich glänzende Blättchen ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Schmp. 175°. Das Product löste sich in verdünnter Natronlauge. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wird der Aldehyd wieder abgespalten. Für die Verbindung dürften folgende Formeln in Betracht kommen:



I. würde der von Curtius und Heidenreich l. c. für die Benzaldehyd-Verbindung des Urazins (Bishydrazicarbonyl) angenommenen Constitution entsprechen, II. sich von der Eingangs bevorzugten Formel ableiten.

$C_{16}H_{12}N_4O_2$. Ber. C 64.28, H 4.28, N 20.00.
Gef. » 64.24, » 4.65, » 20.01.

Ueberführung des Phenylurazins in Phenylurazol.

Das Urazin wird in ca. 80-procentiger Essigsäure fein suspendirt und unter Kühlung Natriumnitrit (gelöst in wenig Wasser) eingetragen, wobei die Substanz ganz in Lösung geht. Das Reactionsproduct wird durch Wasser in weissen Blättchen gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol resultirten schöne, glänzende Blätter, die bei 262° schmolzen und sich identisch erwiesen mit dem von Pinner dargestellten Phenylurazol.

$C_8H_7N_3O_2$. Ber. N 23.72. Gef. N 23.53.

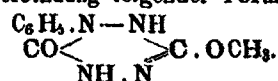
Methylierung des Phenylurazins.

2 g Urazin wurden mit äquimolekularen Mengen Aetzkali und Jodmethyl in schwach verdünntem Methylalkohol 2 Stunden am Rückflusskühler unter Quecksilberschluss erhitzt. Es ist dabei sowohl ein Ueberschuss an Alkali wie an Halogenalphenyl ganz zu vermeiden, da sonst ein schwer zu reinigendes, theilweise verschmiertes Product resultirt. Unter den angegebenen Bedingungen erzielt man zwar

keine vollständige Methylierung, aber die entstehende Methylverbindung wird gleich rein gewonnen und kann zudem von unverändertem Urazin auf Grund der sauren Natur des Letzteren leicht getrennt werden. Man dampft die Reactionsflüssigkeit ein, bis das unveränderte Urazin sich abzuschneiden beginnt, filtrirt und fügt zum Filtrat einige Tropfen Ammoniak. Innerhalb 2—3 Tagen krystallisirt dann die Methylverbindung in derben Prismen aus; dieselben lassen sich aus Alkohol, Benzol oder Wasser gut umkrystallisiren, und zwar erhielten wir aus letztgenanntem Lösungsmittel hübsche, zu Farnblatt-ähnlichen Gebilden angeordnete Krystalle. Schmp. 135—136°.

Der Körper erweist sich als sehr empfindlich gegen Alkali; durch Kalilauge wird er bereits bei gewöhnlicher Temperatur, durch Ammoniak beim Kochen zersetzt; er besitzt keine basischen Eigenschaften.

Die Analyse zeigt, dass bei der Methylierung eine Methylgruppe in das Urazin eingetreten ist; aus den Eingangs angeführten Gründen dürfte eine Methoxy-Verbindung folgender Form vorliegen:



$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. C 4.85, H 52.42, N 27.18.

Gef. » 5.22, » 52.89, » 27.00.

Einwirkung von salpetriger Säure: Wir lösten die Methylverbindung in Alkohol, säuerten mit Salzsäure an und versetzten unter Kühlung mit Nitrit-Lösung im Ueberschuss. Die saure Lösung wurde nach Zugabe von Wasser mehrmals mit Aether extrahirt, der Aether abdestillirt und der krystallinische Rückstand aus Benzol umkrystallisirt, wobei das Reactionsproduct in Form schneeweisser, glänzender Blättchen ausfiel. Diese Substanz gab noch schwach die Liebermann'sche Reaction, die jedoch nach mehrmaligem Umkrystallisiren kaum noch sichtbar war. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 182—185°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, Aether und Wasser, fast unlöslich in Gasolin.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. N 21.98. Gef. N 21.94.

Der Analyse zu Folge liegt also in dem Körper ein Monomethyl-derivat des Phenylurazols vor. Bemerkenswerth ist, dass hier bei dem Uebergang vom Urazin zum Urazol wieder saure Natur erworben wird: die Substanz wird selbst von wässrigem Alkalicarbonat leicht aufgenommen. Der Verbindung ist eine der beiden folgenden Formeln zu ertheilen.

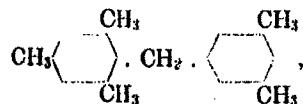


60. M. Weiler: Synthese von Homologen des Diphenylmethans durch Oxydation von Toluol und seinen Homologen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 1. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Bei der Darstellung des *s*-Dimethylbenzaldehyds durch Oxydation des Mesitylens mit mässig verdünnter Schwefelsäure und Braunstein nach dem Verfahren der Société chimique des usines du Rhône¹⁾ erhielt ich ausser dem nach den Angaben allein zu erwartenden *s*-Dimethylbenzaldehyd und der Mesitylsäure vor Allem noch Pentamethyldiphenylmethan,



identisch mit dem früher erhaltenen²⁾. Entsprechend giebt auch Toluol ausser Benzaldehyd und Benzoesäure hauptsächlich noch *p*- und *o*-Tolylphenylmethan. Diese Resultate liessen vermuthen, dass das erste Oxydationsproduct der Alkohol sei, welcher sich unter dem Einfluss der Schwefelsäure zum Theil mit überschüssigem Kohlenwasserstoff zum Diphenylmethanhomologen condensire, zum Theil weiter zum Aldehyd und zur Säure oxydirt werde. Daraufhin unternommene Versuche, durch Verdünnung der Schwefelsäure mit Eisessig an Stelle des Wassers — entsprechend den Diphenylmethansynthesen von Baeyer und V. Meyer — die Condensation zum Hauptvorgang zu machen, waren von Erfolg gekrönt.

Aus Toluol entsteht Benzaldehyd nur in sehr geringer Menge. Der wohl als Acetat vorhandene Benzylalkohol (1.2 pCt. der Theorie) konnte in Form seiner Chlorcalciumverbindung isolirt werden. Abgesehen von den aus der Essigsäure nur schwierig abzuscheidenden Carbonsäuren und grossen Mengen hochsiedender Kohlenwasserstoffe, war das Hauptproduct ein bei 270–300° siedendes Oel (abzüglich des wiedergewonnenen Toluols 39.5 pCt. der Theorie), welches ausser geringen Mengen von Dihydroanthracen(?) (nur in Form des Anthracens isolirt) ausschliesslich aus *p*- und *o*-Tolylphenylmethan bestand. Dies wurde einerseits durch Behandlung mit Chromylchlorid, andererseits durch Oxydation mit Permanganat bewiesen.

Der mit Ersterem entstehende schwarzbraune Niederschlag lieferte, ausser Spuren von Aldehyden (vielleicht *o*- und *p*-Tolylbenzaldehyd; sicherlich kein Benzaldehyd), als Hauptproduct ein Ketongemisch, welches in *p*-Tolylphenylketon und ein Oel zerlegt wurde. Dass dieses Oel *o*-Tolylphenylketon in beträchtlicher Menge enthält, bewies die

¹⁾ D. R.-P. 101221.

²⁾ Diese Berichte 33, 340.

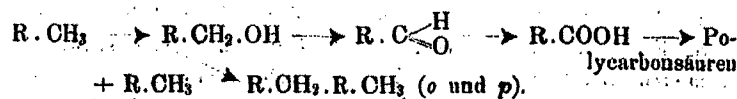
Bildung von Anthraquinon durch Erhitzen mit Bleioxyd. Die Schwefelkohlenstofflösung, in welcher die Reaction vorging, gab wenig Anthracen, vielleicht durch Oxydation von vorhandenem Dihydroanthracen entstanden, und nicht zu reinigende Oele, offenbar Gemische der obigen Ketone mit Chloriden. Da in ihnen nach der Destillation weder Dibenzyl noch Stilben nachzuweisen war, so enthielt das ursprüngliche Kohlenwasserstoffgemenge sicherlich kein Dibenzyl, welches mit Chromylchlorid als solches, als Stilben oder Benzaldehyd leicht nachweisbar ist¹⁾.

Andererseits ergab die Oxydation mit Permanganat Benzoesäure, Terephtalsäure, *o*-Phtalsäure, *p*- und *o*-Benzoylbenzoësäure, welche durch ihre Schmelzpunkte und die zum Theil sehr charakteristischen Reactionen identificirt wurden. Die durch ihre hervorragende Schwerlöslichkeit und ihren charakteristischen Methylester nicht zu überschende *pp*-Diphenyldicarbonsäure, die aus *pp*-Ditolyl hätte entstehen müssen²⁾, war sicherlich nicht vorhanden.

Die entsprechenden Resultate giebt das Mesitylen. Mit Braunstein und 62-procentiger Schwefelsäure entstehen nach Abzug des wieder gewonnenen Mesitylens: 31 pCt. der Theorie *s*-Dimethylbenzaldehyd, wenigstens 3 pCt. Mesitylensäure, 0.9 pCt. eines bei 132—133° schmelzenden Kohlenwasserstoffes, vielleicht Dihydotetramethylanthracen, 11.5 pCt. der Theorie Pentamethyldiphenylmethan, sowie grössere Mengen höherer Kohlenwasserstoffe.

Mit Braunstein, Schwefelsäure und Eisessig dagegen resultirten abzüglich des regenerirten Mesitylens: Spuren von *s*-Dimethylbenzaldehyd, 13.6 pCt. der Theorie Pentamethyldiphenylmethan, 0.7 pCt. des vermuthlichen Dihydotetramethylanthracens, sowie grössere Mengen höherer Kohlenwasserstoffe. *s*-Dimethylbenzylalkohol war in keinem Falle isolirbar. Das ist dadurch erklärlich, dass er viel leichter verharzt und sich condensirt, als sein niederes Homologes. Dieses Verhalten bedingte auch den geringeren und vorsichtigeren Zusatz der Schwefelsäure bei der Reaction.

Der gesammte Vorgang ist also durch folgendes Schema darzustellen:

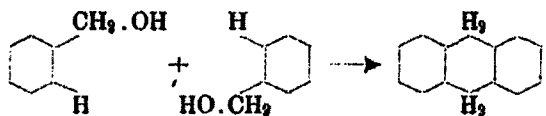


Die Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe ist erklärlich, da die Diphenylmethanhomologen sich einerseits weiter mit dem Alkohol condensiren, andererseits zu höheren Alkoholen oxydirt werden

¹⁾ Weiler, diese Berichte 82, 1034, 1059.

²⁾ Diese Berichte 82, 1061.

können, welche dann auf Kohlenwasserstoffe entsprechend wirken würden. Die Bildung des Dihydroanthracens (bezw. seines Homologen) würde auf doppelte Condensation zweier Alkoholmoleküle oder auf Oxydation des schon gebildeten *o*-Tolylphenylmethans zurückzuführen sein.



Bemerkenswerth ist, dass bei dieser Verkuppelung zweier aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Oxydation nur Diphenylmethanabkömmlinge sich bilden, dagegen nicht einmal Spuren von Dibenzyl- oder Diphenyl-Kohlenwasserstoffen. Im Gegensatz hierzu gelangten Moritz und Wolfenstein¹⁾ durch directe Oxydation von Toluol und seinen Homologen mit Persulfat, Ris und Simon²⁾, sowie Green und Wahl³⁾ durch Oxydation der *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure mit Hypochlorit oder anderen alkalischen Oxydationsmitteln zu Abkömmlingen des Dibenzyls. Andererseits findet bei der Oxydation einfacher Azofarbstoffe mit Braunstein und Schwefelsäure⁴⁾ oder Eisenchlorid⁵⁾ und auch mancher Phenole⁶⁾ directe Verkuppelung zweier aromatischen Kerne statt.

Experimentelles.

Toluol, Braunstein, Schwefelsäure und Eisessig.

Unter beständiger Eiskühlung und Bewegung auf der Schüttelmaschine während der ganzen Reaction wurde eine Mischung von 43 g Toluol, 70 ccm concentrirter Schwefelsäure und 110 ccm Eisessig portionenweise mit einer Aufschlämmung von 80 g getrocknetem synthetischem Braunstein in 80 ccm Eisessig versetzt, wobei sich häufig etwas Gas (vermuthlich Sauerstoff) entwickelte. Als der Braunstein auf Zusatz von weiteren 30 ccm Schwefelsäure nach 5 $\frac{1}{2}$ Stunden verschwunden war, fügte ich innerhalb 3 $\frac{1}{2}$ Stunden ein Gemisch von 100 ccm concentrirter und 100 ccm rauchender Schwefelsäure (14 pCt. Schwefelsäureanhydrid) hinzu und liess über Nacht stehen. Die braune Masse wurde auf Eis gegossen, das Oel abgehoben und die saure Flüssigkeit ausgeäthert. Nach Entfernung von schwarzen Schmierern und Säuren mit Kalilauge ergab zweimalige Destillation (alle Siedepunkte dieser Mittheilung sind corrigirt, die Schmelzpunkte

¹⁾ Diese Berichte 82, 432, 2531.

²⁾ Diese Berichte 80, 2618.

³⁾ Diese Berichte 80, 3097.

⁴⁾ Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R.-P. 84893 u. a.

⁵⁾ Witt und Dedichen, diese Berichte 80, 2660.

⁶⁾ Lehrbuch von Meyer-Jacobson II, 866.

uncorrigirt): 1. 105—130° = 9.5 g (fast Alles von 110—115°, also beinahe reines Toluol), 2. 130—270° = 3 g, 3. 270—300° = 12.1 g, 4. 300—360° = 1.2 g, 5. Rückstände = 10.5 g.

Untersuchung der 2. Fraction.

7.7 g dieser Producte gaben durch Ausschütteln mit Bisulfid u. s. w. 2.9 g sogleich reines Benzaldehydphenylhydrazon (entsprechend 1.6 g Benzaldehyd). Das nach der weiteren Verseifung etwaiger Ester mit methylalkoholischem Natron erhaltene Oel erstarrte auf Zusatz von 3 g fein gepulvertem Chlorcalcium unter Erwärmung zu einem Krystallbrei, der an Aether 2.7 g fast vollständig von 270—280° siedendes Oel, identisch mit der dritten Hauptfraction, abgab. Die Chlorcalciumverbindung schied mit Wasser 1.2 g schwach gelbliches Oel vom charakteristischen Geruch des Benzylalkohols ab, dessen weitere Identificirung als *p*-Nitrobenzylester leider missglückte.

Untersuchung der 3. Fraction.

Es wurde ein durch nochmalige Destillation erhaltenes Product vom Sdp. 277—295° benutzt.

A) (Kohlenwasserstoff und Chromylchlorid.

14 g des Oeles in 150 ccm Schwefelkohlenstoff wurden während einer Stunde mit einer Lösung von 26 g frisch über Quecksilber destillirtem Chromylchlorid in 150 ccm Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung versetzt. Erwärmung war kaum wahrnehmbar.

a) Die Producte der Schwefelkohlenstofflösung lieferten durch Destillation ausser 0.5 g bräunlichem, öligem Rückstand 2.7 g Oel vom Sdp. 177—190° bei 22 mm. Dieses gab nach halbstündigem Kochen unter gewöhnlichem Druck bis zum Aufhören der Anfangs lebhaften Salzsäureentwicklung und durch Destillation bei Atmosphärendruck: 295—310° = 1.8 g; 310—330° = 0.1 g; brauner Rückstand = 0.5 g.

Die beiden ersten Fractionen schieden zusammen 0.15 g, nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol völlig reines Anthracen aus, welches mit einem Vergleichspräparat durch den Schmelzpunkt und die anderen, physikalischen und chemischen Eigenschaften sicher identificirt wurde. Andere feste Producte schied das Oel auch beim Impfen mit Dibenzyl oder Stilben nicht ab. Brom in Schwefelkohlenstoff wurde auch nach längerer Zeit nicht entfärbt.

b) Dem schwarzbraunen Chromatniederschlag entzog Bisulfid nach der Zersetzung nur wenig Aldehyd, welcher mit Phenylhydrazin, neben wenig Oel, 0.15 g citronengelbe Prismen vom Schmp. 195—200° gab. In Alkohol waren dieselben kaum, in Aether schwer, in kaltem Benzol mässig löslich; die rothbraune Schwefelsäurelösung wurde mit

Amylnitrit grünblau. Benzaldehydphenylhydrazon (Schmp. 155°) war nicht zugegen. Das vom Aldehyd befreite, schwach braune Oel (17 g) lieferte:

190—211° bei 26 mm 8 g hellgelbes Oel,
 211—360° „ „ „ 0.5 g braunes, dickes Oel,
 Rückstand „ „ „ 1 g braunes Harz.

Die erste Fraction schied durch Impfen 2.8 g sogleich reines *p*-Tolylphenylketon ab. Das nicht erstarrende Oel gab auch durch Ueberführung in die Oxime und ihre Acetylderivate keine gut isolirbaren Producte. Dagegen lieferte das regenerirte Kotongemisch durch Destillation über nicht zu stark erhitztem Bleioxyd ein gelbes Destillat, aus dem Alkohol und Aether wenig gelbe Nadeln von Anthrachinon abschieden, deren Menge nach Wiederholung der Operation mit dem öligen Antheil 0.22 g betrug. Der Schmelzpunkt und die anderen physikalischen Eigenschaften, sowie die charakteristischen Färbungen mit Reductionsmitteln sicherten die Identität mit einem Vergleichspräparat.

B) Kohlenwasserstoff und Permanganat.

10.9 g Kohlenwasserstoff werden mit 400 g Wasser und 11¹/₂ g portionsweise zugesetztem Kaliumpermanganat unter häufigem Rühren 72 Stunden auf dem Dampfbad erhitzt. Hin und wieder zugefügte Salpetersäure neutralisirte den grössten Theil des gebildeten Kalis. Nach Abtrennung von unverändertem Ausgangsmaterial entzog Dampf der angesäuerten Lösung 1.15 g sogleich reine Benzoesäure. Der mit Dampf nicht flüchtige Antheil wurde heiss filtrirt; das Ungelöste hinterliess nach dem Auskochen mit Alkohol 1 g reine Terephtalsäure, charakterisirt als Dimethylester. Das Gelöste wurde zusammen mit dem alkoholischen Filtrat eingedampft, mit 400 ccm Wasser ausgekocht und heiss filtrirt.

a) Dem in Wasser Ungelösten, einer Mischung von *p*-Benzoylbenzoësäure und Terephtalsäure, konnte jene durch Wasser nicht entzogen werden, da ihre Gegenwart auch die sonst unlösliche Terephtalsäure wasserlöslich macht. Dagegen gelingt die scharfe Trennung mit kochendem Xylol, welches 0.15 g reine Terephtalsäure (charakterisirt als Dimethylester) zurückliess. Das Filtrat schied 0.25 g sogleich reine *p*-Benzoylbenzoësäure aus, durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und Krystallform mit einem Vergleichspräparat identificirt.

b) Aus dem heissen, wässrigen Filtrat fielen beim Erkalten unbedeutliche Blätter aus, die durch siedendes Xylol von etwas ungelöster Terephtalsäure (?) und durch Auskochen der Calciumsalze mit 95-proc. Alkohol von etwas *p*-Benzoylbenzoësäure (?) befreit wurden. Der aus dem alkohollöslichen Calciumsalz regenerirten Säure entzog hoch-

siedendes Ligroin, in welchem *o*-Phtalsäure unlöslich ist, nur schwierig 0.5 g, nach einmaliger Krystallisation aus Ligroin reine *o*-Benzoylbenzoëssäure. Dieselbe schmolz ebenso wie ein Vergleichspräparat und die Mischung beider bei 127°, die krystallwasserhaltige Säure bei 95–96°. Durch Erhitzen mit Phosphorpenoxyd und Sand entstanden reichliche Mengen Anthrachinon, identisch mit einem Vergleichspräparat.

c) Das auf 50 ccm eingedampfte, kalte, wässrige Filtrat von b) schied 0.1 g Säure ab, die, mit Phosphorpenoxyd und Sand erhitzt, ein mechanisch leicht trennbares Gemenge von Phtalsäureanhydrid und Anthrachinon sublimiren liess. Durch völliges Eindampfen des kalten, wässrigen Filtrats blieben 0.2 g Säure zurück, die sich schon in 1 ccm heissem Wasser, dagegen nicht in siedendem Xylol lösten. Kochen mit Acetylchlorid und nachfolgende Sublimation lieferten bei 130–131° schmelzende Nadeln von Phtalsäureanhydrid, charakterisirt durch Ueberführung in Phtalsäure und die intensive Fluoresceinreaction.

Mesitylen, Braunstein und verdünnte Schwefelsäure.

Eine Mischung von 115 g Mesitylen und 300 ccm 62-procentiger Schwefelsäure wurde unter fortwährendem Röhren bei mässiger Wärme innerhalb 9 Stunden mit 80 g fein pulverisirtem Braunstein versetzt¹⁾ und dann mit Dampf behandelt. Im Rückstand war wenig gefärbte Säure und ein braunes, neutrales Oel, welches bei 20 mm die Fractionen lieferte:

- 190° = 0.6 g schwach gelbliches, nicht erstarrendes Oel,
 - 190–240° = 4 g grösstentheils erstarrendes, gelbliches Oel,
 - 240–360° = 2.5 g » » braunes Oel.
- Rückstand 2 g braunes Harz.

Das Dampfdestillat wurde getrennt in: 1.2 g Mesitylensäure, 12 g reinen *s*-Dimethylbenzaldehyd, 80 g Mesitylen, wenig über 350° und 3.5 g von 320–350° siedende Kohlenwasserstoffe, die, mit der zweiten Vacuumfraction zusammen aus Alkohol krystallisirt, 4 g Pentamethyl-diphenylmethan und 0.3 g eines Kohlenwasserstoffes vom Schmelzpunkt 132–133° (vgl. unten) ergaben.

Mesitylen, Braunstein, Schwefelsäure und Eisessig.

Unter fortwährendem Schütteln und Kühlen mit Eis wurde eine Mischung von 25 g Mesitylen, 150 ccm Eisessig und 70 ccm concentrirter Schwefelsäure mit einer Aufschlammung von 32.5 g synthetischem Braunstein in 80 ccm Eisessig nach und nach versetzt. Nach 15½ Stunden, als der gesammte Braunstein verbraucht war, fügte ich

¹⁾ Besser wirkt der synthetische.

eine Mischung von 15 cem Eisessig und 50 cem concentrirter Schwefelsäure allmählich hinzu und nach 14-stündigem Stehen noch weitere 150 cem concentrirter Schwefelsäure. Die stark geschwärzte Masse lieferte, am anderen Morgen in der beim Toluol angegebenen Weise verarbeitet, folgende Producte:

—190° = 3.6 g fast reines Mesitylen,
 190—210° = 0.3 g,
 196—220° bei 24 mm = 5.3 g einer weissen Krystallmasse,
 220—270° „ 24 „ = 2.6 g hellbraunes, nicht erstarrendes Oel,
 Rückstände: 9.5 g braunes Harz.

Die zweite Fraction enthielt keine Spur von *s*-Dimethylbenzylalkohol, sondern nur *s*-Dimethylbenzaldehyd, Mesitylen und die Kohlenwasserstoffe der dritten Fraction.

Aus dieser wurden durch häufige Krystallisation aus Alkohol unter Impfen mit Pentamethyldiphenylmethan 2.9 g desselben (Schmp. 67—68°) erhalten. Die Mutterlaugen schieden neben den flachen Nadeln häufig den schon erwähnten, bei 133° schmelzenden Kohlenwasserstoff (Blätter) ab, von dem durch mechanische Trennung und Krystallisation aus Alkohol 0.14 g gewonnen wurden. Der Rest der Fraction war ölig.

Kohlenwasserstoff vom Schmp. 132—133°.

Derselbe ist in Alkohol, aus dem er in Blättern mit quadratischer Umgrenzung, oder auch in dünnen, vierseitigen Prismen mit anscheinend domatischer Endigung krystallisirt, sowie in Aether oder Eisessig bedeutend schwerer löslich als Pentamethyldiphenylmethan. Leichter nehmen ihn Aceton oder Ligroin auf, besonders leicht Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Er siedet unzersetzt bei 350° (corr.) unter 763 mm (Bestimmung nach Sibolowoff gleichzeitig mit Pentamethyldiphenylmethan und *s*-Tetramethyldibenzyl¹⁾, nach deren corrigirten Siedepunkten die Correction angebracht wurde). Seine nicht fluorescirende alkoholische Lösung bildet mit Pikrinsäure keine Verbindung und wird durch Eisenchlorid auch beim Kochen nicht verändert. Chromsäure in starker Essigsäure verbrennt dagegen den Kohlenwasserstoff schon bei mässiger Wärme rasch und fast vollständig. Nur wenig gelbliches, klebriges Product war fassbar, welches beim Erhitzen ein bei 95—118° schmelzendes, weisses Sublimat gab, zweifellos weder ein Anthrachinon, noch das ebenfalls mögliche Diphenyl.

Mehrere unter einander leider nicht genügend übereinstimmende Analysen des Kohlenwasserstoffes, zu deren Wiederholung das Material mangelte, liessen zwischen den drei in Betracht kommenden

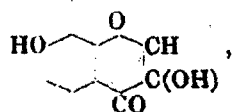
¹⁾ Diese Berichte 33, 341.

Formeln $C_{18}H_{12}$, $C_{18}H_{20}$ und $C_{18}H_{16}$ noch nicht sicher entscheiden. Indessen machen die Entstehung, der hohe Siedepunkt¹⁾, der Mangel der Fluorescenz und die Analogie mit dem beim Toluol durch weitere Oxydation nachgewiesenen Anthracen die Formel des 1,3,5,7-Tetramethyldihydroanthracens wahrscheinlich. Dass es nicht gelang, mit Chromsäure zu einem Anthrachinon zu gelangen, ist erklärlich, da hierdurch auch Mesitylen, *s*-Tetramethyldibenzyl und Pentamethyldiphenylmethan²⁾, sowie andere Kohlenwasserstoffe mit Mesitylen-structur fast völlig verbraucht werden.

61. M. Bloch und St. v. Kostanecki: Ueber das β -Methyl-3-Oxy-Pheno- γ -Pyron (β -Methyl-3-Oxychromon).

(Eingegangen am 29. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

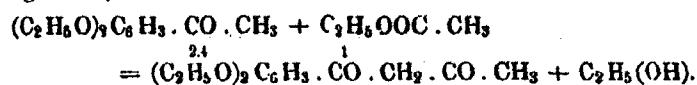
Vor einem Jahre haben Feuerstein und Kostanecki³⁾ auf analytischem Wege einen Beweis erbracht, dass das Oxydationsproduct des Brasilins von Schall und Dralle⁴⁾ thatsächlich das 3-Oxy-Pheno- γ -Pyronol,



vorstellt. Um weitere Belege für diese Auffassung zu erbringen, haben wir uns seitdem bemüht, Verbindungen zu synthetisiren, die dem Oxydationsproducte des Brasilins möglichst nahe stehen würden.

Positive Resultate erhielten wir erst, als wir die bei der Synthese des Chrysins gefundene Methode verwertheten.

Essigsäureester reagirt auf Resacetophenondiäthyläther unter Bildung eines β -Diketons.



Das entstandene 2.4-Diäthoxy-Acetylacetophenon (2.4-Diäthoxy-Benzoylacetone) geht beim kurzen Kochen mit Jodwasserstoffsäure

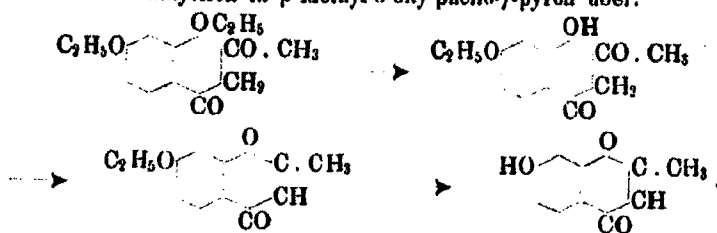
¹⁾ Derselbe liegt 18° höher als der des *s*-Tetramethyldibenzyls, während Dihydroanthracen 29° höher siedet als Dibenzyl. Die grössere Differenz ist durch die niedere Homologie wohl erklärlich.

²⁾ Diese Berichte 33, 340.

³⁾ Diese Berichte 32, 1025.

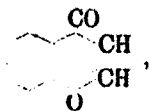
⁴⁾ Diese Berichte 21, 3009 und 25, 18. Ferner Schall, diese Berichte 27, 528 und 32, 1045.

unter Ringschliessung in β -Methyl-3-äthoxy-pheno- γ -pyron und bei weiterem Entäthyliren in β -Methyl-3-oxy-pheno- γ -pyron über:

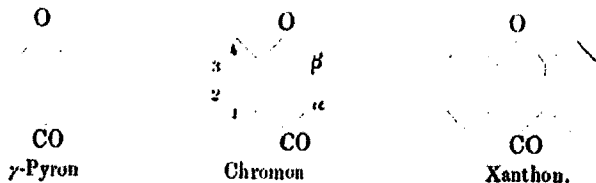


Das β -Methyl-3-oxy-pheno- γ -pyron zeigt in seinen Eigenschaften mit dem Oxydationsproducte des Brasilins grosse Analogie, sodass die Auffassung der letzteren Verbindung als 3-Oxy-pheno- γ -pyronol auch auf synthetischem Wege bereits eine Bestätigung erfährt.

Für das Pheno- γ -pyron,

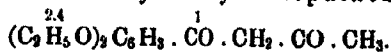


scheint uns die Einführung eines einfachen Namens angebracht. Wir schlagen vor, es mit dem Namen Chromon zu belegen, da sein Atomcomplex in gelben Pflanzenfarbstoffen (den Oxyflavonen und den Oxyxanthonen) vorhanden ist und weil eines seiner Derivate aus einem rothen natürlichen Farbstoff, dem Brasilin, erhalten wird. Wir hätten alsdann folgende Reihe von Stammsubstanzen mit einem γ -Pyronringe:



Einwirkung des Essigsäureesters auf Resacetophenondiäthyläther.

2,4-Diäthoxy-Acetylaceton,



Zu einer Lösung von 5.6 g Resacetophenondiäthyläther in 6 g Essigsäureester werden 0.6 g granulirtes metallisches Natrium zugegeben. Nach einigem Schütteln tritt eine schwache Erwärmung ein, und es entsteht eine gelatinöse Masse, die man im gut verschlossenen Kolben 24 Stunden sich selbst überlässt. Man übergiesst alsdann die fest gewordene Masse vorsichtig mit kaltem Wasser, säuert mit Essigsäure schwach an und schüttelt das Ganze mit Aether aus. Das in die ätherische Schicht übergegangene β -Diketon entzieht man der-

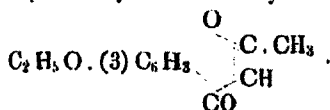
selben durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge und fällt es aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern mit Essigsäure. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man farblose Prismen, die bei 90° schmelzen, und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

$C_{14}H_{18}O_4$. Ber. C 67.20, H 7.20.
Gef. » 66.94, » 7.10.

Verhalten des 2.4-Diäthoxy-Acetylacetophenons beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure.

Das oben beschriebene β -Diketon wurde 2–3 Stunden mit starker Jodwasserstoffsäure gekocht. Nach dem Eintragen des Kolbeninhalts in Natriumsulfatlösung schied sich ein mit bräunlicher Masse durchsetzter gelblicher Niederschlag ab, der mit sehr verdünntem Alkohol ausgezogen wurde. Es blieb hierbei ein dunkel gefärbter Körper ungelöst, der für eine weitere Untersuchung wenig einladend aussah. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schieden sich schöne, farblose Krystalle ab, die mit warmer, verdünnter Natronlauge ausgezogen wurden. Der in Natronlauge unlösliche Theil erwies sich bei der Analyse als das

β -Methyl-3-Aethoxychromon,

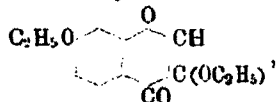


Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, seideglänzenden, breiten, flachen Spiessen vom Schmp. 123–124°.

$C_{12}H_{14}O_3$. Ber. C 70.58, H 5.98.
Gef. » 70.40, » 5.86.

Mit concentrirter Schwefelsäure liefert es eine farblose Lösung, die eine schöne, violet-blaue Fluorescenz besitzt. (Der Dimethyl- und der Diäthyl-Aether¹⁾ des Brasilin-Oxydationsproductes lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz auf.)

¹⁾ Diese Verbindung, der 3-Oxychromonoldiäthyläther,

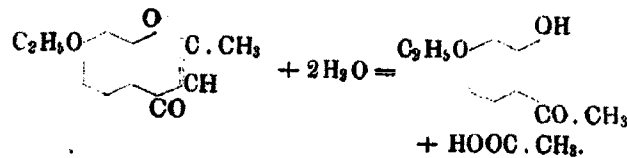


wurde von Feuerstein und Kostanecki dargestellt (s. Comptes rendus des travaux présentés à la Société Helvétique des sciences naturelles réunie à Neuchâtel 1899). Lange Spiesse vom Schmp. 125°.

$C_{13}H_{14}O_4$. Ber. C 66.66, H 5.98.
Gef. » 66.43, » 6.16.

Beim Kochen mit Natriumalkoholat wurde Diäthyläsetol vom richtigen Schmp. (42–44°) und Amsisensäure erhalten.

Beim Kochen des β -Methyl-3-äthoxychromons mit Natriumalkoholat war die Spaltung in Resacetophenonmonoäthyläther und Essigsäure nach folgender Gleichung zu erwarten.

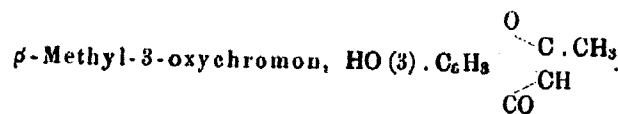


Wir haben $1\frac{1}{2}$ g des Aethers mit einer concentrirten Lösung von 3 g metallischem Natrium am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Es fand eine glatte Spaltung ohne jede Harzbildung statt. Nach der Verjagung des Alkohols wurde die klare alkalische Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und alsdann Wasserdampf eingeleitet. Es giug Resacetophenonmonoäthyläther über, der durch alle seine Eigenschaften und auch durch die Analyse:

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 66.66, H 6.66.
Gef. » 66.64, » 6.79,

als solcher erkannt wurde.

Die Isolirung der Essigsäure gelang leider bei diesem einen Versuch nicht.



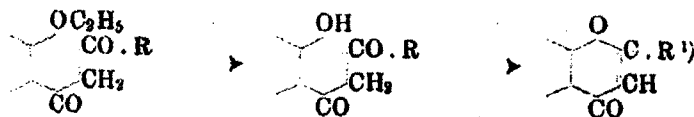
Der von dem eben beschriebenen Aethyläther abfiltrirte, alkalische Auszug des Reactionsproductes mit Jodwasserstoffsäure ergab nach dem Ansäuern mit Salzsäure einen Niederschlag, der aus β -Methyl-3-oxychromon und Resacetophenon bestand. Das Resacetophenon liess sich durch Auskochen des Gemisches mit Benzol entfernen; es hinterblieb das β -Methyl-3-oxychromon vom Schmp. 249—250°.

Ganz reines β -Methyl-3-oxychromon erhielten wir durch mehrstündiges Kochen seines Aethyläthers mit starker Jodwasserstoffsäure. Die Entalkylirung erfolgte hierbei glatt. Das β -Methyl-3-oxychromon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Krystallkrusten, die unter dem Mikroskop als kurze, dicke, gut ausgebildete Prismen erscheinen. Schmp. 249—250°. Die Lösung der Krystalle in concentrirter Schwefelsäure ist farblos und besitzt blauviolette Fluorescenz.

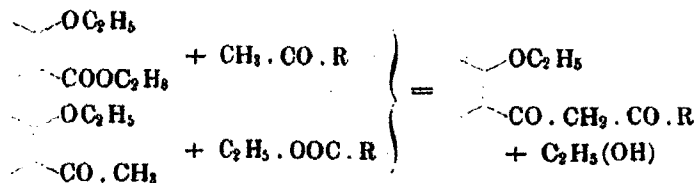
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$. Ber. C 68.18, H 4.54.
Gef. » 67.97, » 4.68.

Unsere heutige Mittheilung zeigt, dass die bei der Synthese des Chrysin's gefundene Methode zur Darstellung von verschiedenen γ -Pyrone-derivaten dienen kann. Wir sind mit der Untersuchung zahlreicher

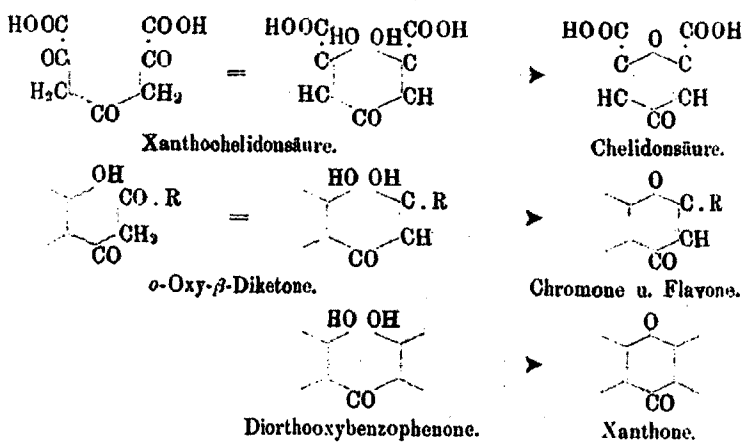
o-Aethoxy- β -Diketone beschäftigt und hoffen, dieselben in γ -Pyron-derivate überführen zu können:



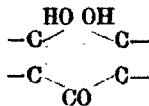
Da sich ja theoretisch die *o*-Aethoxy- β -Diketone sowohl aus *o*-Aethoxysäureestern und Ketonen als auch aus *o*-Aethoxyketonen und Säureestern construiren lassen:



¹⁾ Wir möchten an dieser Stelle auf die sehr interessante Analogie dieser Reaction mit der Chelidonsäuresynthese von Glaisen und der Entstehung von Xanthonen aus Diorthoxybenzophenonen (Umlagerungsproducten von Salolen) aufmerksam machen.



Man kann allgemein sagen, dass Körper von dem Typus



durch Einwirkung wasserentziehender Agentien in γ -Pyronderivate übergeführt werden können und dass sie aus den entstandenen γ -Pyronderivaten durch Einwirkung von alkalischen Mitteln entweder als solche oder in Form ihrer Spaltungsproducte wieder erhalten werden können.

so werden Zweckmässigkeitsgründe entscheiden, aus welchen Componenten das betreffende γ -Pyronderivat aufzubauen sei¹⁾.

Ob sich die in Rede stehende Methode auch für die Darstellung von γ -Pyronderivaten verwerthen lassen wird, wird die weitere Untersuchung der *o*-Aethoxy- β -Diketone zeigen.

Bern, Universitätslaboratorium.

62. A. Bistrzycki: Die Oxydation des Hydrazobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff.

(Eingegangen am 9. Februar.)

Im Heft 1 des laufenden Jahrganges dieser Berichte (S. 118) theilt E. Bamberger mit, dass ein Zusatz von Alkali die Oxydation wässriger Phenylhydroxylamin-Lösungen durch den Luftsauerstoff sehr auffallend beeinflusst. Die gleiche Menge Phenylhydroxylamin, die in wässriger Lösung mehrtägiges Luftdurchleiten zur vollständigen Oxydation (zu Azoxybenzol) erfordert, wird in alkalischer Lösung in ebensoviel Stunden oder noch schneller (zu Azoxybenzol und Nitrobenzol) vollkommen oxydirt.

Eine ganz ähnliche Beobachtung habe ich bereits vor 5 Jahren gemacht²⁾: Leitet man durch eine am Rückflusskühler gelinde siedende Lösung von 11.5 g reinem Hydrazobenzol in 160 g Alkohol (93-proc.) einen mässig starken Luftstrom, so ist die Oxydation des Hydrazobenzols selbst nach Verlauf mehrerer Tage nur sehr unvollständig. Fügt man aber der genannten Lösung ein wenig (1 cem) concentrirte wässrige Natronlauge hinzu, so ist die Oxydation unter sonst gleichen Umständen binnen 3–4 Stdn. vollendet.

Wenn Täuber³⁾ angiebt, dass das *p*-Hydrazotoluol beim Einleiten eines Luftstroms in seine siedende alkoholische Lösung zur Azoverbindung glatt oxydirt wird, so gilt das⁴⁾ nur für den rohen Hydrazokörper, dem von seiner Darstellung her noch Alkali anhaftet.

Die Oxydation des Hydrazobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff ist kürzlich von Manchot⁵⁾ noch einmal aufgefunden worden.

Freiburg (Schweiz).

¹⁾ Beide Wege zugleich sind bisher nur beim Aufbau des Flavons (Kostanecki und Tambor, diese Berichte 33, 330) benutzt worden.

²⁾ Mitgetheilt in der von mir neu bearbeiteten Levy'schen »Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate« (Stuttgart, 1895), S. 124.

³⁾ Diese Berichte 25, 1022, Anm.

⁴⁾ Nach gefl. Privatmittheilung des Hrn. Dr. Täuber.

⁵⁾ W. Manchot, Ueber freiwillige Oxydation (Habilitationsschrift). Leipzig, Veit & Co. 1900, S. 43.

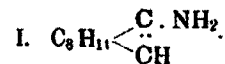
63. P. Duden: Ueber die Benzolsulfamide primärer Basen und die Benutzung der Hinsberg'schen Reaction zu Constitutionsbestimmungen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

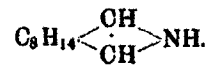
(Eingegangen am 31. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor mehreren Jahren hat bekanntlich Hinsberg¹⁾ das Benzolsulfochlorid als geeignetes Reagens zur Unterscheidung und Trennung von primären, secundären und tertiären Basen empfohlen und an einigen Beispielen selbst die Brauchbarkeit dieser Methode gezeigt. Sie beruht darauf, dass die Sulfamide primärer Basen in Folge ihrer sauren Natur alkalilöslich sind, während die der secundären Basen neutralen Charakter zeigen und die tertiären Basen von dem Säurechlorid überhaupt nicht angegriffen werden. Das Verfahren ist wohl hier und da zur Trennung vorgeschlagen und benutzt, zur Diagnose einer Base aber wohl nur vereinzelt angewandt worden, da wir im Allgemeinen bequemere und vielseitiger erprobte Reagentien (Jodmethyl, salpetrige Säure u. s. f.) für diesen Zweck besitzen.

Im letzten Sommer wurde ich veranlasst, das Benzolsulfochlorid zu benutzen, um zu entscheiden, ob eine Base der Camphergruppe, das Camphenamin (vgl. die nächste Abhandlung), als primäre oder secundäre Base anzusprechen sei. Dieser Verbindung kommt nach ihrem gesammten Verhalten die folgende Constitutionsformel zu:



Da aber ihre Zersetzung mit salpetriger Säure einen, wie hier nicht näher erörtert werden soll, abnormen Verlauf nimmt, so zog ich in Erwägung, ob nicht das Stickstoffatom der Base mit zwei Kohlenstoffatomen in Bindung stehe, d. h. eine leicht aufspaltbare cyclische Iminbase vorliege:



Nach der experimentellen Prüfung ist dies nicht der Fall. Die Base liefert zwar ein Benzolsulfamid, das schon bei der Darstellung sich als unlöslich in verdünntem Alkali erweist, doch waren andere Beobachtungen nur mit Formel I in Einklang zu bringen.

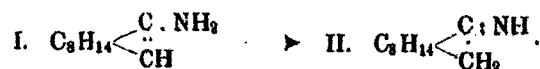
Der Unterschied im chemischen Charakter des Benzolsulfocamphenamids und eines alkalilöslichen Benzolsulfamids, z. B. des Benzolsulfoäthylamids, ergibt sich aus folgenden Versuchen:

¹⁾ Diese Berichte 23, 2961 und Ann. d. Chem. 265, 180.

$\frac{1}{100}$ Mol.-Gew. des Sulfamids wurde in 20 cem Aether gelöst und mit der angegebenen Menge Natronlauge durchgeschüttelt; schliesslich wurde der trockne alkalifreie Aetherrückstand sowie das aus der Lauge wieder ausgefällte Sulfamid gewogen.

Versuch No.		alkalilöslich	alkaliumlöslich
1 Mol. <i>n</i> -Na OH.	1. Aethylamid	82 pCt.	17 pCt.
	2. Camphenamid	—	99 »
3 Mol. <i>n</i> -Na OH.	3. Aethylamid	94 »	5.5 »
	4. Camphenamid	unwägbarer Spur	99 »

Zur Erklärung der Unlöslichkeit des Camphenaminderivats in verdünntem Alkali schien mir zunächst die Annahme erlaubt, dass die Base in einer tautomeren Nebenform als secundäre Verbindung reagieren könne:



Mit dieser Auffassung stand andererseits in bestem Einklang, dass das Camphenaminsulfamid durch starkes Alkali in ein Natriumsalz verwandelt wird, denn es war zu erwarten, dass die Form II durch Umstellung eines Wasserstoffatoms relativ leicht in die Form I überzuführen war, deren Benzolsulfamid sauer sein musste.

Diese Versuche waren abgeschlossen, als im November vorigen Jahres im Chemischen Centralblatt¹⁾ die Arbeit eines russischen Forschers, W. Ssolonina, wiedergegeben wurde, der gelegentlich der Darstellung zahlreicher Benzolsulfamide die entsprechenden Abkömmlinge einiger zweifellos primärer Basen alkaliumlöslich gefunden hatte. Dies veranlasste mich, diese Sulfamide mit den oben genannten näher zu vergleichen.

Es ergab sich, dass diese Verbindungen, das Benzolsulfoheptylamid und das Benzolsulfocamphylamid, allerdings mässig starkem Alkali gegenüber völlig oder so gut wie völlig indifferent sind, dass starke Lauge sie aber in feste, schön krystallisirte Natriumsalze überführt. Diese letztere Thatsache ist durch eine im vorletzten Heft der Berichte erschienene Notiz von W. Marckwald²⁾ bereits für das Heptylamin richtig gestellt worden. Aus seiner kurzen Beschreibung ist indess kein wesentlicher Unterschied zwischen dem Heptyl- und dem Aethyl-Sulfamid zu ersehen. Das Natriumsalz des Heptylamids wird durch Wasser *»theilweise hydrolytisch gespalten. Diese Eigenschaft theilt es mit den Alkalisalzen aller Sulfamide, denn aus einer überschüssiges Alkali enthaltenden Auflösung von Benzolsulfäthylamid kann man durch Aether einen Theil des Amides ausziehen.«*

¹⁾ Chem. Centralbl. 1899, II, 867.

²⁾ Diese Berichte 32, 3512.

So principiell richtig diese Angaben Marckwald's auch sind, so verdient meines Erachtens zur Beurtheilung der Verhältnisse doch hervorgehoben zu werden, dass der *graduelle* Unterschied zwischen dem leicht alkalilöslichen Sulfoäthylamid einerseits und der entsprechenden Camphen-, Heptyl- und Camphyl-Verbindung andererseits derart ist, dass die Verhältnisse sich praktisch geradezu umkehren.

Es geht dies aus folgenden vergleichenden Versuchen hervor:

$\frac{1}{100}$ Mol.-Gew. des Sulfamids wurde, wie oben für das Benzolsulfo-camphenamid angegeben, zuerst mit Alkali, dann mit Aether durchgeschüttelt und der alkalilösliche, sowie der alkaliunlösliche Theil bestimmt. In allen Fällen überzeugte ich mich, dass das zur Wägung gelangende Sulfamid alkalifrei war. Die Versuche, bei denen das Sulfamid sich als fast quantitativ alkaliunlöslich erwies (No. 6, 7, 9, 10, 12) wurden, um die durch Ausschütteln mit Aether hervorgerufene Veränderung des ursprünglichen Gleichgewichtszustandes auszuschalten, auch ohne Aether ausgeführt. Das Resultat war für chemische Zwecke das gleiche, nur die Wägungen naturgemäss ungenauer.

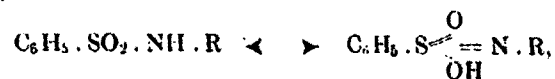
	Versuch No.	alkalilöslich	alkaliunlöslich
1 Mol. <i>n</i> -NaOH.	5. Aethylamid	82 pCt.	17 pCt.
	6. Heptylamid	}	100 »
	7. Camphylamid		
3 Mol. <i>n</i> -NaOH.	8. Aethylamid	94 »	5.5 »
	9. Heptylamid	} unwägbar	} 98 »
	10. Camphylamid		
10 Mol. NaOH in 11-procentiger Lösung.	11. Aethylamid	98 pCt.	2.5 »
	12. Heptylamid	Spuren	98 ..
	13. Camphylamid	ohne Aether: allmählich quantitative Abscheidung des schwerlöslichen Natriumsalzes	mit Aether: das Sulfamid wird annähernd quantitativ regenerirt (s. unten)
10 Mol. NaOH in 20-procentiger Lösung.	14. Aethylamid	100 pCt.	Spuren
	15. Heptylamid	annähernd quantitative Bildung des Natriumsalzes, das der Lauge durch den feuchten Aether vollständig entzogen wird	—
	16. Camphylamid	mit und ohne Aether: annähernd quantitative Bildung des Natriumsalzes.	

Das Gleichgewicht zwischen Natriumsalz und hydrolytisch gespaltenem Antheil (freiem Sulfamid), das sich beim Lösen der Sulfamide in Natronlauge herstellt, ist also bei dem Aethylaminderivat einerseits und den beiden kohlenstoffreicheren Aminbasen andererseits derart verschieden, dass Ersteres schon von Normal-Natronlauge fast quantitativ in das Natriumsalz verwandelt wird, während bei den Sulfamiden letzterer Basen erst bei Anwendung von ganz erheblich stärkerer Lauge die Salzbildung einen für chemische Zwecke zu berücksichtigenden Betrag überschreitet. Diese Verbindungen, die man einem starken Ueberschuss von 11-procentiger Lauge durch einmaliges Ausschütteln mit Aether völlig entziehen kann, wird man praktisch als nahezu indifferent bezeichnen dürfen, im Gegensatz zu den erheblich stärker sauren Benzolsulfamiden des Methylamins, Anilins u. s. w.

Dieser für die Erkennung und Trennung primärer und secundärer Basen sehr wesentliche graduelle Unterschied im Säurecharakter der Benzolsulfamide dürfte wohl auf die verschiedene Basicität der betreffenden Alkylamine zurückzuführen sein. Quantitative Messungen durch Leitfähigkeitsbestimmungen u. s. f. liegen meines Wissens über dieselben nicht vor. Nur die Glieder bis C_3 sind von Ostwald¹⁾ gemessen worden, und von einzelnen kohlenstoffreicheren, wie C_{17} , ist auf chemischem Wege erwiesen worden, dass die basische Natur jedenfalls keine Abchwächung zeigt. Berücksichtigt man aber, dass in den den Aminbasen correspondirenden Carbonsäuren das kohlenstoffreichere Alkyl die Stärke der Säure stark abschwächt, so wäre dem analog für die kohlenstoffreicheren Alkylamine ein Anwachsen der Basicität gegenüber dem Methylamin zu erwarten. Dies würde weiter zur Folge haben, dass die entsprechenden Sulfamide neutralen oder fast neutralen Charakter besitzen.

Für das Camphenamin bleibt noch die Möglichkeit einer Umstellung zur tautomeren Nebenform (s. oben) bestehen, doch scheint diese Annahme jetzt weniger begründet als früher, wo schwer alkalilösliche Sulfamide der primären gesättigten Basen nicht bekannt waren.

Von vornherein schien auch die Annahme nicht unwahrscheinlich, dass diese schwer alkalilöslichen Benzolsulfamide »Pseudosäuren« seien und erst durch starkes Alkali in die acide Form übergeführt werden.



doch hat die experimentelle Prüfung bisher keine Anhaltspunkte dafür ergeben, dass diese beiden Formen existenzfähig sind.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 33, 359.

Durch das geschilderte Verhalten der Benzolsulfamide des Camphenamins, des Heptylamins und des Camphylamins verliert meiner Ansicht nach die Hinsberg'sche Methode sehr an Werth für die Diagnostik primärer und secundärer Basen. Denn wenn es Benzolsulfamide primärer Basen giebt, deren Natriumsalze noch in 14-procentiger überschüssiger Natronlauge¹⁾ so weitgehend dissociirt sind, dass man das Sulfamid quantitativ mit Aether ausziehen kann, so erscheint es sehr wohl möglich, dass in anderen Fällen überhaupt keine Salzbildung mit wässrigem Alkali mehr eintritt. Es dürfte in solchen zweifelhaften Fällen die Bestimmung der Constitution der Base durch das Jodmethylat oder andere geeignete Derivate zuverlässiger sein.

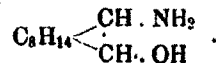
Hrn. Robertson bin ich für seine Mithülfe bei diesen Versuchen besten Dank schuldig.

64. P. Duden und A. E. Macintyre: Ueber das Vinylamin der Camphergruppe.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 31. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor einiger Zeit haben wir in diesen Berichten eine Alkoholbase des Camphers, das Amidoborneol, beschrieben. Diese Verbindung ist das Reductionsproduct des Amidocamphers und es kommt ihr die nachstehende Constitutionsformel zu:



Die Versuche, die Base durch wasserentziehende Mittel in die Vinylverbindung zu verwandeln, hatten zunächst ein wenig günstiges Resultat, bis wir in dem Ersatz von Hydroxyl durch Chlor einen geeigneten Weg für diesen Zweck fanden. Durch Phosphorpentachlorid lässt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur das Amidoborneol mit guter Ausbente in das *m*-Chlorcamphanamin überführen:



Diese Base ist ein Analogon des Gabriel'schen Chloräthylamins. Wie dieses verwandelt sie sich beim Uebergiessen mit Natronlauge in die Vinylbase, das Camphenamin:



und dieses Vinylamin der Camphergruppe nimmt ebenso leicht wieder Salzsäure auf und regenerirt die gesättigte chlorhaltige Base.

¹⁾ Der Versuch ist in die obigen Tabellen nicht mit aufgenommen worden.

Das Camphenamin und seine Derivate sollen im Zusammenhang mit anderen Versuchen in den Annalen beschrieben werden. Wir wollen hier nur im Hinblick auf die Analogie zwischen Camphenamin und Vinylamin und die neuerdings verschieden¹⁾ interpretirte Constitution letzterer Base kurz die Beobachtungen mittheilen, welche für die oben angegebene Constitution des Camphenamins beweisend erscheinen.

1. Die Base ist ungesättigt gegenüber alkalischer Permanganatlösung.

2. Die Molekularrefraction weist auf eine Aethylenbindung hin.
 $C_{10}H_{16}NH_2$. Ber. M 47.03. Gef. M 46.78.

3. Zur Bildung des Jodmethylats werden drei Methylgruppen aufgenommen, Die Reaction wurde, um Anlagerung von Jodwasserstoff an die Doppelbindung zu verhindern, in Gegenwart von verdünntem Alkali ausgeführt.

Analyse des Jodmethylats:

$C_{13}H_{21}NJ$. Ber. J 39.56. Gef. J 39.37, 39.35.

Dem entsprechend besitzt das aus der tertiären Base dargestellte Jodhydrat die Zusammensetzung $C_{12}H_{21}N \cdot HJ$.

4. Die Benzaldehydverbindung entspricht der Zusammensetzung: 1 Mol. Aldehyd + 1 Mol. Base (nicht 2 Mol.) — 1 Mol. Wasser.

$C_{17}H_{21}N$. Ber. C 85.38, H 8.78, N 5.85.

Gef. » 84.6, » 8.7, » 5.98.

Nach diesen Thatsachen liegt im Camphenamin unzweifelhaft eine ungesättigte primäre Base vor. Concurrentformeln, wie die einer cyclischen Iminbase, erscheinen ausgeschlossen.

Auffallend erschien dem gegenüber zunächst die Alkaliunlöslichkeit resp. Schwerlöslichkeit des Benzolsulfocamphenamids, das in bekannter Weise leicht zu erhalten ist. Rhombische Tafeln aus Aether-Ligroin, Schmp. (etwas unscharf) 95—96°.

$C_{10}H_{21}NSO_2$. Ber. C 65.99, H 7.21, N 4.8, S 10.99.

Gef. » 66.1, » 6.9, » 5.27, 4.69, » 10.95, 10.8, 11.2.

Die Verbindung ist in überschüssigem Normalalkali so gut wie unlöslich (vergl. vorstehende Abhandlung). Durch überschüssige Natronlauge von 6—7 pCt. wird zwar das schwerlösliche Natriumsalz reichlich gebildet, das sich als dicker Nadelfilz abscheidet, der in Lösung verbleibende Antheil ist aber so stark hydrolytisch gespalten, dass man durch Ausziehen mit Aether unter Lösung des Natriumsalzes das Sulfamid fast quantitativ zurückerhält (vergl. nachfolgende Abhandlung).

Analyse des Natriumsalzes:

$C_{10}H_{20}NSO_2Na$. Ber. Na 7.35. Gef. Na 7.6.

¹⁾ W. Marckwald, diese Berichte 32, 2036, 3512.

Das Verhalten der schwierig salzbildenden Benzolsulfamide gegenüber Alkali ist in der vorbergehenden Abhandlung dargelegt und für das Camphenamin ausgeführt worden, dass die Annahme einer tautomeren Nebenform,



wie wir sie früher¹⁾ befürwortet haben, jetzt nicht mehr viel Wahrscheinlichkeit besitzt.

Das dem Camphenamin in seinem Verhalten so nahestehende Vinylamin wird von W. Marckwald neuerdings als cyclische Iminbase aufgefasst, da es ein alkaliunlösliches Benzolsulfamid liefert. Uns erscheint dies Argument für die secundäre Natur der Base nicht einwandfrei (vergl. die vorstehende Mittheilung). Es wäre sehr auffallend, wenn das Chloräthylamin und das ganz analog gebaute *m*-Chlorcamphanamin durch Abspaltung von Salzsäure in »Vinylbasen« von verschiedener Constitution übergingen.

65. P. Duden: Ueber eine zur Demonstration geeignete Erscheinung des chemischen Gleichgewichts.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 31. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die Natriumsalze der in den vorstehenden Mittheilungen besprochenen Benzolsulfamide des Camphenamins, des Heptyl- und Camphyl-Amins, werden durch Wasser sehr weitgehend hydrolytisch gespalten unter Abscheidung der leicht ätherlöslichen Benzolsulfamide. Andererseits sind diese Natriumsalze dadurch charakterisirt, dass sie in alkalischen Laugen nahezu unlöslich sind. Das Zusammentreffen dieser Eigenschaften bedingt es, dass man bei diesen Verbindungen eine allgemeine Erscheinung des chemischen Gleichgewichts ausgezeichnet beobachten kann. Der Vorgang hat auf den ersten Blick etwas Ueberraschendes, obwohl er principiell nichts Neues bietet, und sei deshalb hier kurz aufgeführt.

Benzolsulfocamphylamid wird in überschüssiger 10-procentiger Lauge suspendirt. Im Laufe einer halben Minute etwa verwandelt sich das ölige Sulfamid in einen dicken Brei des alkaliunlöslichen Natriumsalzes. Schüttelt man nun mit Aether durch, so verschwindet

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in München 1, 1899. Siehe Referat in der Chem.-Ztg. 1899, 881.

das Natriumsalz sehr rasch wieder und im Aether befindet sich annähernd quantitativ das Sulfamid, frei von Natriumsalz.

Das Ausschütteln mit Aether hat also den gleichen Effect wie die Zugabe von verdünnter Schwefelsäure oder Wasser, d. h. völlige Zerlegung des Natriumsalzes und Regenerirung des freien Sulfamids.

Die Erscheinung ist nach dem Massenwirkungsgesetz ohne Schwierigkeit zu verstehen. Das Sulfamid löst sich zunächst in geringer Menge in der Natronlauge unter Salzbildung auf. Die Ausscheidung des schwerlöslichen Natriumsalzes aus dem homogenen System bedingt eine Gleichgewichtsstörung und damit eine einseitige, nahezu quantitative Umwandlung des Sulfamids in das Natriumsalz. Der in Lösung verbleibende minimale Antheil des Letzteren ist stark hydrolytisch zerlegt. Nimmt man nun mit Aether das gelöste Sulfamid heraus, so muss derselbe Vorgang sich in umgekehrtem Sinne abspielen: das Natriumsalz geht zur Herstellung des Gleichgewichts im inhomogenen System unter starker Hydrolyse in Lösung, bis der im Alkali verbleibende Rest des Natriumsalzes minimal ist und das Sulfamid sich nahezu quantitativ im Aether befindet.

Wählt man die Lauge stärker, 20-procentig, so verschwindet mit dem Zurücktreten der Hydrolyse die augenfällige Erscheinung, da die Lösung des Natriumsalzes dann längere Zeit beansprucht.

Derselbe Versuch lässt sich auch mit dem Benzolsulfamid des Camphenamins ausführen, doch ist die Natronlauge dann 6–7-procentig zu nehmen, da dies Sulfamid etwas stärker sauer ist, als das des Camphylamins.

Es ändert sich an diesen Verhältnissen natürlich nichts, wenn man von vornherein von den fertigen Natriumsalzen ausgeht — und diese durch Aether »zerlegt«.

66. C. Schall: Zur Dampfdichte des Schwefels.

(Eingegangen am 8. Februar.)

O. Bleier und L. Cohn finden (diese Berichte 33, 50) in meinen Dampfdichtebestimmungen des Schwefels (l. c. 23, 1704):
 1. Fehler von 15–20 pCt.; meine Bestimmungen sind nach ihnen
 2. kaum hinreichend, die Ergebnisse von Biltz (mehr als 6 Atome in der Schwefelmolekel) zu bestätigen, geschweige denn als experimentelles Material zu weitergehenden Schlüssen zu dienen.

Thatsächlich differirt aber ad 1 von den l. c. als sicher bezeichneten Versuchen im Rohphenanthrendampf nur ein einziger um 15—20 pCt. von den übrigen, woran nicht Versuchsfehler, sondern ausdrücklich erwähnte Temperaturverschiedenheit, sowie offenbar der durch stetige Dichteänderung angedeutete Dissociationszustand des Schwefels schuld sind. — Die Zahlen im Diphenylamindampf weichen unter einander um weniger als 15 pCt. ab, gef. 7.21, 7.62, 8.13, 7.62 (auf Sauerstoff statt wie früher auf Luft bezogen). — Bleier und Cohn geben ihrerseits als Maximum 7.44 (bei 42.6 mm Druck). — Wenn ich meine Werthe als noch genauer ausführbar bezeichnete und andere in Aussicht stellte (l. c., was Bleier und Cohn nicht anführen), halte ich sie doch (wofür auch die, mit Ausnahme von 8.13, leidliche Annäherung der beiderseitigen Resultate spricht) für genügend, um damit zuerst den experimentellen Stützpunkt für die Existenzmöglichkeit von mindestens 7- und mehr, wahrscheinlich (auf Grund von Beckmann's Resultaten) 8-atomigen, dampfförmigen Schwefelmolekeln geliefert zu haben¹⁾. — Meinen vier damaligen Versuchen gegenüber findet sich bei Biltz nur ein einziges, bei 467.9° ausgeführtes, dafür sprechendes Experiment, aus dem, abgesehen von blossen Vermuthungen (aus dem Gang der Zahlen dieses Forschers) unmöglich ebengenanntes Resultat abgeleitet, geschweige denn bestätigt werden kann. Demnach erscheinen die oben ad 1 und ad 2 angeführten Behauptungen von Bleier und Cohn als unbegründet. Was die erwähnten, in Aussicht gestellten, bisher nicht veröffentlichten, weiteren Versuche im Diphenylamindampf betrifft, so erhielt ich unterhalb und bis zu 42.7 mm Druck, bei wechselnden Birnenvolumen und Birnenformen stärker schwankende Zahlen, darunter aber wiederum die Dichten 7.15—7.50 (auf Sauerstoff bezogen).

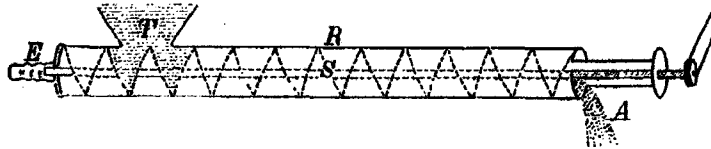
Zürich, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Unter anderen Versuchsbedingungen beobachteten dann alsbald A. Krause und V. Meyer (Zeitschr. phys. Chem. 6, 8) und O. Neuberg (diese Berichte 24, 2543) Aehnliches.

67. G. P. Drossbach: Vorrichtung zum Ausglühen grösserer Substanzmengen im Laboratorium.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Der nachstehend beschriebene, continuirlich wirkende Apparat, in erster Linie für die Technik bestimmt, eignet sich auch sehr gut für das Laboratorium. Da er gestattet, in einem Raume, der kaum den Inhalt eines grösseren Platintiegels erfüllt, continuirlich viele kg mehr oder minder pulveriger Substanzen in jedem Gase zu glühen.



Die höchst einfache Vorrichtung besteht aus der gezogenen Röhre *R* mit Transportschnecke *S*, die keiner Führung bedarf und einige mm Spielraum besitzt, somit auch keines Schmiermaterials bedarf. *R* wird beliebig erhitzt, *S* durch eine Schnurscheibe mittels Drahtlitze angetrieben und das Material bei *T* eingeführt, während bei *E* irgend ein Gas eingeleitet werden kann. Bei *A* fällt das noch glühende Product heraus.

Hat ein solches Röhrchen z. B. 1 qcm Querschnitt und 30 cm Länge, bewegt sich die Schnecke in der Secunde einmal um die Achse, so verbleibt der eingetragene Körper eine volle Minute in der glühenden Röhre, wird ununterbrochen durchgerührt und wird (wenn auch sehr schlechter Wärmeleiter) die Röhre sicher glühend verlassen. Wenn die Neigung (nach obiger Annahme) $\frac{1}{2}$ beträgt, fördert die Schnecke ungefähr $\frac{1}{2}$ cem pro Secunde, d. h. 18 L in zehn Stunden.

Der Apparat eignet sich somit zum Ausglühen selbst sehr bedeutender Substanzmengen in Plattingefässen.

Bei Anwendung eines Verbrennungsofens und eines 1-zölligen Gasrohres von ca. 80 cm Länge lassen sich leicht im Tage 100 kg Substanz ausglühen und zwar in jeder beliebigen Atmosphäre.

68. S. S. Sandelin: Ueber Furbernsteinsäure.

(Eingegangen am 8. Februar.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich vorläufig über die Furbernsteinsäure, $C_4H_3O \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, und einige ihrer Derivate berichtet. Es war damals meine Absicht, durch Einwirkung von Phosphorsulfid auf dieselbe ein fur-substituirtes Derivat des Thiophens darzustellen. Indessen zeigte sich bald, dass die Säure bei dieser Reaction vollständig zersetzt wurde, was bei der bekannten Unbeständigkeit des Furanrings nicht ganz unerwartet war. Statt dessen wurde die Furbernsteinsäure eingehender studirt. Zur Ergänzung der in jener Mittheilung angegebenen Resultate seien jetzt die übrigen Ergebnisse der Untersuchung über die Säure, sowie der bei Einwirkung von Cyankalium auf Furalmalonsäureester erhaltenen Producte in Kürze mitgetheilt²⁾.

Nachdem gezeigt worden war, dass das Furalmalonsäureester, $C_4H_3O \cdot CH : C(COOC_2H_5)_2$, im Gegensatz zum Benzalmalonsäureester³⁾ freie Blausäure nicht addirt, wurde die Einwirkung von 1 Mol. Furalmalonsäureester (in Alkohol gelöst) auf 1 Mol. in Wasser gelöstes Cyankalium untersucht. Nach 7-stündigem Erhitzen auf 60° wurde, unter Abscheidung von Kaliumbicarbonat, ein dickflüssiges Oel erhalten, dessen Haupttheil unter 33 mm Druck bei 174.5° constant sott. Dieses zeigte einen schwachen, an Theer erinnernden Geruch; frisch destillirt, war es schwach gelb gefärbt, nahm aber bald, auch im zugeschmolzenen Rohr, eine braune Farbe an. Beim Einwirken eines Ueberschusses von Barythydrat wurde Furbernsteinsäure erhalten, bei der Anwendung der berechneten Menge des Reagens entstand Furcyanpropionsäure (siehe unten). Die Analysen zeigten, dass in dem Oel β -Fur- β -cyanpropionsäureester, $C_4H_3O \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, vorlag.

0.6190 g Sbst.: 38.0 ccm N (21.5° , 765.3 mm). — 0.2239 g Sbst.: 0.5030 g CO_2 , 0.1205 g H_2O .

$C_{10}H_{11}NO_3$. Ber. C 62.17, H 5.70, N 7.25.

Gef. » 61.88, » 5.98, » 7.05.

Bei 24-stündiger Einwirkung von 1 Mol. Furalmalonsäureester (in Alkohol gelöst) auf 2 Mol. wässrige Cyankaliumlösung wurde, unter Abscheidung von wenig Kaliumcarbonat, neben viel Nebenproducten wenig (25 pCt. der Theorie) β -Fur- β -cyanpropionsäure, $C_4H_3O \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, erhalten. Die Säure

¹⁾ Diese Berichte 31, 1119.

²⁾ Diese Versuche sind vollständig in meiner im Schwedischen erschienenen Dissertation beschrieben. (Helsingfors 1899).

³⁾ Bredt u. Kallen, Ann. d. Chem. 293, 342.

krystallisirt aus Benzol in Nadeln, die bei 109° schmelzen; dieselbe ist löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin.

0.1877 g der Säure verbrauchten beim Titriren 11.1 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge; ber. 11.4 ccm. — 0.3436 g Sbst.: 25.1 ccm N (18.5°, 768 mm). — 0.3247 g Sbst.: 0.6681 g CO₂, 0.1289 g H₂O.

C₈H₇NO₃. Ber. C 58.18, H 4.24, N 8.53.
Gef. » 57.93, » 4.55, » 8.55.

Beim Erwärmen mit Kalilauge wird die Säure leicht zu Furbersteinsäure verseift. Die Baryum- und Calcium-Salze sind in Wasser sehr leicht löslich; das Silbersalz zeigt sich als ungemein zersetzlich und in Wasser unlöslich.

Beim Lösen der Säure in heissem Wasser wurden breite, farblose Nadeln erhalten, welche bei 155° schmolzen. Dieser in Aether und Benzol unlösliche Körper zeigte beim schwachen Erwärmen mit Kalilauge eine starke Ammoniakentwicklung; derselbe ist wahrscheinlich durch Addition von Wasser an obengenannte Nitrilsäure entstanden und stellt somit das Monoamid der Furbersteinsäure dar: C₄H₅O · CH(CO · NH₂) · CH₂ · CO₂H.

Die Analysen stimmen damit überein:

0.2008 g Sbst.: 13.0 ccm N (19°, 739.3 mm). — 0.1414 g Sbst.: 0.2770 g CO₂, 0.0688 g H₂O.

C₈H₉NO₄. Ber. C 52.46, H 4.92, N 7.65.
Gef. » 52.31, » 5.29, » 7.26.

Hinsichtlich der Furbersteinsäure und deren Verhalten verweise ich auf meine frühere Mittheilung. — Das Silbersalz wurde als weisser, lichtempfindlicher, gelatinöser Niederschlag, welcher von heissem Wasser zersetzt wird, aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat gefällt.

0.5582 g Sbst.: 0.2937 g Ag.

C₈H₆O₃Ag₂. Ber. Ag 52.94. Gef. Ag 52.61.

Das Kaliumsalz wurde beim Verseifen des Aethylesters mit absolutem alkoholischem Kali als undeutlich krystallinische Masse erhalten.

0.1063 g Sbst.: 0.0712 g K₂SO₄.

C₈H₆O₃K₂. Ber. K 30.00. Gef. K 30.00.

Furbersteinsäurediamid,
C₄H₅O · CH(CO · NH₂) · CH₂ · CO · NH₂,

wurde durch Einwirkung von concentrirter Ammoniaklösung auf den Methyl ester erhalten. Dasselbe krystallisirt aus siedendem Wasser in dünnen Blättchen, welche oberhalb 220° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper ist in Alkohol kaum löslich, unlöslich in Aether; beim

Behandeln mit kalter, verdünnter Salzsäure wird er nicht verändert; Kalilauge verseift ihn beim Erwärmen unter Rückbildung von Furfurbernsteinsäure.

0.1596 g Sbst.: 21.2 ccm N (21°, 759 mm).¹⁾

$C_8H_{10}N_2O_3$. Ber. N 15.38. Gef. N 15.18.

Es seien noch das Dihydrazid der Furfurbernsteinsäure und dessen Dibenzalverbindung erwähnt. Das Hydrazid wurde nach der gewöhnlichen Methode aus Furfurbernsteinsäureäthylester und Hydrazinhydrat dargestellt. Nach der Bearbeitung des Reactionsproductes mit absolutem Alkohol, Waschen mit Alkohol und Aether, Lösen in 96-proc. Alkohol und Ausfällen mit Aether wurde das reine Hydrazid als weisses Pulver erhalten, welches bei 159—161° schmolz. Dasselbe löst sich in Wasser in jedem Verhältniss, ist schwer löslich in absolutem Alkohol und unlöslich in Aether.

0.1595 g Sbst.: 36.6 ccm N (17.5°, 755 mm).

$C_8H_{12}N_4O_3$. Ber. N 26.41. Gef. N 26.49.

Die Dibenzalverbindung des Hydrazids scheidet sich beim Schütteln der wässrigen Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydrazid mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd als weisses Pulver aus. Nach dem Umkrystallisiren aus 80-proc. Alkohol schmilzt der Körper bei 199—200°.

0.2482 g Sbst.: 81.2 ccm N (15.5°, 761.1 mm).

$C_{22}H_{20}N_4O_3$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.76.

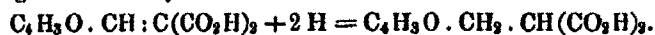
Chemisches Laboratorium der Universität Helsingfors.

69. S. S. Sandelin: Ueber Furfurylbernsteinsäure.

(Eingegangen am 8. Februar.)

Im Zusammenhang mit voranstehender Arbeit — Versuchen zur Darstellung des Furthiänylmethans — habe ich die Furfurylbernsteinsäure dargestellt. Diese Arbeit, welche bereits zusammen mit der vorigen in schwedischer Sprache publicirt worden ist, mag nachfolgend in aller Kürze mitgetheilt werden.

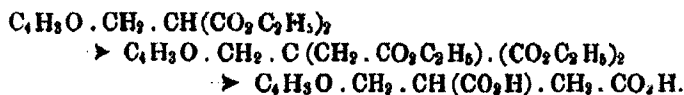
Die Furalmalonsäure nimmt, wie Marckwald¹⁾ gezeigt hat, beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser leicht Wasserstoff auf und geht in Furfurylmalonsäure über:



Durch Esterification, Combiniren mit Chloressigester, Verseifen des entstandenen Furfuryläthylenetricarbonsäureäthylesters und Ab-

¹⁾ Diese Berichte 21, 1080.

spalten von Kohlendioxyd wurde daraus die Furfurylbernsteinsäure erhalten:



Die Furalmalonsäure (Schmp. 207.5°) wurde nach Liebermann's¹⁾ Vorschrift in ca. 40 pCt. Ausbeute erhalten; die Furfurylmalonsäure nach Marekwald²⁾ aus roher Furalmalonsäure in ca. 90-procentiger Ausbeute (Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol 127°).

Furfurylmalonsäurediäthylester wurde nach der gewöhnlichen Methode mittels Alkohol und concentrirter Schwefelsäure aus der entsprechenden Säure erhalten. Nach gehöriger Reinigung wurde das erhaltene Oel im Vacuum fractionirt, wobei der Ester sich als bei 171—173° (Druck 33 mm) siedendes, lichtgelbes Oel mit schwachem Fruchtgeruch erwies; derselbe siedet bei gewöhnlichem Luftdruck unter geringer Zersetzung bei 265—267°.

0.3276 g Sbst.: 0.7200 g CO₂, 0.2044 g H₂O. — 0.3247 g Sbst.: 0.7180 g CO₂, 0.2041 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₅. Ber. C 60.00, H 6.66.

Gef. » 59.67, 60.32, » 6.95, 6.98.

Furfuryläthenyltricarbonsäureäthylester. Es wurde zur Darstellung dieses Körpers 1 Atom-Gew. Natrium in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst und zur Lösung 1 Mol.-Gew. Furfurylmalonsäureester und 1 Mol.-Gew. Chloressigester gegeben. Nach kurzer Zeit fing die Reaction von selbst an, und die Erwärmung steigerte sich bis zum Sieden des Alkohols. Hiernach wurde noch ca. 1/2 Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde dann vom abgeschiedenen Kochsalz abgossen, dieses mit Alkohol ausgewaschen und die vereinigten Lösungen mit viel Wasser versetzt. Der ausgeschiedene Ester wurde in Aether aufgenommen, wie gewöhnlich gereinigt und dann im Vacuum fractionirt, wobei der Ester als unter 25 mm Druck bei 212—213.5° siedendes, dickflüssiges, gelbes, unangenehm riechendes Oel erhalten wurde. Ausbeute ca. 40 pCt.

0.2764 g Sbst.: 0.5981 g CO₂, 0.1722 g H₂O.

C₁₆H₂₂O₇. Ber. C 58.88, H 6.74.

Gef. » 59.01, » 6.92.

Furfuryläthenyltricarbonsäure. Der oben beschriebene Ester wurde auf dem Wasserbade mit ca. dreimal so viel alkoholischer Kalilauge als die Theorie erfordert, erhitzt, bis Wasser keine Oelabscheidung mehr gab. Nach dem Verdunsten des Alkohols, Lösen des Rückstandes in Wasser, Ansäuern und Extrahiren mit

¹⁾ Diese Berichte 27, 285.

²⁾ l. c.

Aether, sowie Abdestilliren des Letzteren, wurde die Säure als rein weisse, feste Masse erhalten. Diese kann durch Lösen in warmem Aether und Ausfällen mit Ligroin gereinigt werden; beim langsamen Verdunsten der absolut alkoholischen Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure, kam die Säure in mikroskopischen Nadeln heraus. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol, Ligroin und Chloroform; sie schmilzt beim langsamen Erhitzen unter Gasentwicklung bei 155—156°.

0.2225 g Säure verbrauchte 18.6 cem $\frac{1}{5}$ -n. KOH-Lösung; ber. 18.7 cem.
0.2156 g Sbst.: 0.3926 g CO₂, 0.0846 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₇. Ber. C 49.59, H 4.18.

Gef. » 49.66, » 4.35.

Furfurylbernsteinsäure. Wird Furfuryläthyltricarbonsäure im Paraffinbade auf 155—160° erhitzt, so spaltet sie Kohlensäure ab und geht in freie Furfurylbernsteinsäure über. 12.8 g der Tricarbonsäure verloren so an Gewicht 2.5 g (ber. 2.3 g). Nachdem die Gasentwicklung zu Ende war, wurde der Rückstand mehrmals aus Wasser umkrystallisirt, und stellte dann ein schwach gelblich gefärbtes, undeutlich krystallinisches Pulver dar, welches bei 139.5—140° schmolz. Aus Alkohol wird die Säure durch Ligroin in Form glänzender Blättchen abgeschieden (Schmp. 139.5—140°); beim freiwilligen Verdunsten ihrer Lösung in Eisessig traten ebenfalls Blättchen auf. In Ligroin, Benzol und Chloroform ist die Säure unlöslich.

0.1210 g Säure verbrauchte 6.2 cem $\frac{1}{5}$ -n. KOH-Lösung; ber. 6.1 cem.

0.3006 g Sbst.: 0.6018 g CO₂, 0.1387 g H₂O. — 0.2019 g Sbst.: 0.4022 g CO₂, 0.0914 g H₂O.

C₉H₁₀O₅. Ber. C 54.54, H 5.05.

Gef. » 54.59, 54.38, » 5.13, 5.03.

Die Säure wird von Acetylchlorid und Acetanhydrid verharzt; zur trocknen Destillation stand eine zureichende Menge nicht zu Gebote, weshalb auf die Darstellung des Anhydrids verzichtet werden musste. Von Phosphorsulfid wird sie zersetzt. Die Salze sind wenig charakteristisch.

Furfurylbernsteinsäurediäthylester. Die Säure wurde mit absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure esterificirt und der Ester nach gehöriger Reinigung im Vacuum fractionirt. Man erhielt so ein lichtgelbes Oel, welches unter 67 mm Druck bei 213.5—215° sott.

0.1767 g Sbst.: 0.3986 g CO₂, 0.1168 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₅. Ber. C 61.41, H 7.09.

Gef. » 61.52, » 7.34.

Chemisches Laboratorium der Universität Helsingfors.

70. S. S. Sandelin: Ueber Furoylessigsäure und Furmethylketon.

(Eingegangen am 8. Februar.)

Eine neuerdings publicirte Arbeit von R. Marquis ¹⁾ veranlasst mich, über einige Versuche zur Darstellung des Furanamins vorläufig mitzutheilen, obwohl dieselben noch nicht zum völligen Abschluss gelangt sind. Von denselben Gedanken geleitet wie der oben genannte Verfasser, habe ich durch Darstellung des Furmethylketons und Umlagerung von dessen Oxim zum Acetylderivat des Furanamins zu gelangen versucht. In der That bin ich durch Einwirkung der Beckmann'schen Mischung auf das Oxim zu einem bei 108° schmelzenden, stickstoffhaltigen Körper gelangt, dessen Menge jedoch zur Analyse unzureichend war. Aus einem ungereinigten Umlagerungsproduct habe ich durch Behandeln mit kaltem Alkali und mit Benzoylchlorid nach Baumann-Schotten einen in Wasser unlöslichen Körper erhalten, der aus Alkohol in langen, gelblichen Nadeln krystallisirt und bei 99° schmilzt. Derselbe enthält ebenfalls Stickstoff. Ueber diese Körper hoffe ich bald Näheres berichten zu können.

Die Darstellung des Furmethylketons habe ich folgendermaassen vorgenommen. Aus Brenzschleimsäureester und Essigester habe ich durch Behandeln mit Natrium nach der von Claisen und Lowman ²⁾ für die Darstellung von Benzoylessigester angewandten Methode den Furoylessigester, $C_4H_3O.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$, erhalten. Mit Schwefelsäure verseift, geht dieser in Furmethylketon, $C_4H_3O.CO.CH_3$, über.

Furoylessigsäureester. Zwei Mol.-Gew. reiner Essigester wurden mit einem Atomgewicht in dünne Scheiben zerschnittenen Natriums versetzt. Die Mischung wurde dann auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Lösen des Natriums 24 Stunden weiter erhitzt. Das breiige Reactionsproduct wurde nach dem Erkalten mit der berechneten Menge Eisessig versetzt, wobei dasselbe erstarrte. Es wurde dann Wasser zugegossen, wobei eine ölige Schicht auftrat, welche, nach dem Waschen und Trocknen, im Vacuum mehrmals fractionirt wurde. Der Ester ging als gelbgrünes, beinahe geruchloses, unter 33 mm Druck bei 170° siedendes Oel über.

0.1945 g Subst.: 0.4228 g CO_2 , 0.0964 g H_2O .

$C_9H_{10}O_4$. Ber. C 59.34, H 5.49.

Gef. » 59.28, » 5.51.

Kupferverbindung, $(C_9H_9O_4)_2Cu$. Beim Schütteln einer alkoholischen Lösung des Esters mit einer wässrigen Lösung von neu-

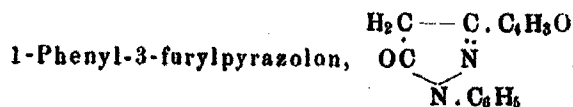
¹⁾ Bull. soc. chim. (3) 23, 32.

²⁾ Diese Berichte 20, 653.

tralem Kupferacetat wurde ein grüner, feinkristallinischer Niederschlag erhalten, welcher nach Abfiltriren, Waschen mit Alkohol und Wasser, sowie Trocknen bei 175° schmolz.

0.1698 g Sbst.: 0.0316 g CuO.

$C_{15}H_{15}O_5Cu$. Ber. Cu 14.82. Gef. Cu 14.84.



Ein Mol.-Gew. Furoylessigester wurde mit etwas mehr als einem Mol.-Gew. Phenylhydrazin vermischt und einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrte das Reactionsproduct vollständig und wurde dann mit Alkohol ausgewaschen und in siedendem absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich das Pyrazolon in farblosen Blättern aus, welche unter Braunfärbung bei 179° schmolzen.

0.1444 g Sbst.: 15.8 ccm N (19°, 758.2 mm).

$C_{15}H_{15}N_2O_2$. Ber. N 12.89. Gef. N 12.52.

Furmethylketon. 25 g einmal destillirter Furoylessigester wurden mit einer Mischung von 250 g Wasser und 10 g concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht, bis nach 2½ Stunden keine Kohlensäureentwicklung mehr durch Barytwasser nachgewiesen werden konnte. Die Flüssigkeit war dann vollkommen homogen. Nach dem Erkalten wurde mit Aether extrahirt und nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers fractionirt, wobei man das Keton als krystallinische, bei 33° schmelzende, schwach gelbgefärbte Masse, die bei 173° sott, erhielt. Es zeigte angenehmen, aromatischen Geruch.

0.1971 g Sbst.: 0.4718 g CO₂, 0.0969 g H₂O. — 0.1930 g Sbst.: 0.4750 g CO₂, 0.0992 g H₂O.

$C_6H_8O_2$. Ber. C 65.45, H 5.45.
Gef. » 65.28, 65.43, » 5.46, 5.57.

Phenylhydrazon des Furmethylketons,
 $C_6H_5O.C(N.NH.C_6H_5).CH_3$.

Das Hydrazon wurde durch Behandeln des Ketons mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin bei Wasserbadwärme erhalten. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielt man es als einen in schönen, gelbbraunen Blättchen krystallisirenden Körper vom Schmp. 86.5°. Beim Stehen werden die Blätter nach und nach unter Annahme einer dunkleren Farbe verharzt.

0.1846 g Sbst.: 22.6 ccm N (21°, 758.0 mm).

$C_{12}H_{12}N_2O$. Ber. N 13.93. Gef. N 13.96.

Furmethylketoxim, $C_6H_5O.C(N.OH).CH_3$.

2 g Furmethylketon wurden, in ca. 10 ccm absoluten Alkohols gelöst, mit 1.5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1 g trockner Soda versetzt und dann 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde von Natriumchlorid und unverändertem Natriumcarbonat abfiltrirt und die Lösung zur Trockne verdampft. Das Oxim scheidet sich dabei als schöne, weisse, verzweigte Krystallblätter ab. Beim Verdunsten der Lösung trat ein sehr prägnanter Geruch nach Jodoform und Phenol auf, welchen Geruch auch das reine Oxim, obwohl schwächer, zeigt. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen auf Porzellan war das Oxim sofort rein und zeigte einen Schmelzpunkt von 92°.

0.2110 g Sbst.: 23.5 ccm N (20°, 752 mm).

$C_6H_7NO_2$. Ber. N 12.80. Gef. N 12.92.

An dieser Arbeit haben die Studirenden Freiherr G. Corpelan und Hr. Th. Kumlin theilgenommen.

Chemisches Laboratorium der Universität Helsingfors.

71. Fr. Fichter, Joseph Enzenauer u. Emil Uellenberg:
Ueber das 1-Phenyl-4-methylpyrazolon.

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Im Verlaufe einer Untersuchung über die Reactionen zwischen aromatischen Basen¹⁾ und den drei isomeren Dibrombrenzweinsäuren, über welche gelegentlich eingehend berichtet werden soll¹⁾, erhielt Hr. J. Enzenauer durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Citradibrombrenzweinsäure ein gut krystallisirtes Product von der Formel $C_{10}H_{10}N_2O$; die nähere Charakterisirung des Körpers wurde theils von Hrn. Enzenauer, theils von Hrn. E. Uellenberg durchgeführt, und wir möchten unser Resultat hier kurz mittheilen.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Citradibrombrenzweinsäure wird am besten folgendermaassen ausgeführt. Zu einer wässrigen Lösung von Citradibrombrenzweinsäure (1 Mol.) setzt man Phenylhydrazin (3 Mol.) und erwärmt auf dem Wasserbad; die Base löst sich zunächst klar auf, aber sofort tritt eine lebhaftes Kohlendioxydentwicklung und gleichzeitig die Abscheidung eines gelbrothen, etwas schmierigen, aus Nadeln bestehenden Niederschlags ein: dieser

¹⁾ J. Enzenauer, Diss. Basel 1900.

Niederschlag ist das Hauptproduct der Reaction¹⁾ und besteht aus zwei Körpern, welche durch Behandlung mit Benzol getrennt werden können, indem ein rother Azokörper (nur in geringer Menge vorhanden) in das Benzol geht, während eine farblose Substanz zurückbleibt; diese Letztere wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in gut ausgebildeten, prachtvoll glänzenden, manchmal flachen Nadeln vom Schmp. 210° erhalten.

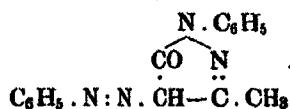
$C_{10}H_{10}N_2O$. Ber. C 68.97, H 5.75, N 16.09.
Gef. » 69.64, 69.40, 69.49, » 6.45, 6.12, 6.13, » 16.40.

Der Körper löst sich namentlich beim Erwärmen leicht in Alkalien auf und giebt beim Abkühlen seiner heissen Lösung in concentrirter Natronlauge ein schön krystallisirtes Natriumsalz; beim Neutralisiren der alkalischen Lösungen fällt der Körper unverändert wieder aus.

Andererseits löst sich der Körper auch in Säuren leicht auf; aus diesen Lösungen fällt er aber schon beim Verdünnen mit Wasser theilweise, und beim Neutralisiren vollständig und unverändert wieder aus.

Die Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien und der Umstand, dass der Körper sowohl als Säure wie als Base Salze bildet, liess uns vermuthen, dass wir ein Pyrazolonderivat unter Händen hatten.

Bestärkt wurde diese Ansicht noch durch die Natur des rothen, in Benzol leichter löslichen Azokörpers, der aus Alkohol in schön rothen, stark glänzenden Nadelchen vom Schmp. 155—156° erhalten wurde und sich als identisch auswies mit dem 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol von Knorr²⁾:



$C_{16}H_{14}N_4O$. Ber. C 69.06, H 5.03, N 20.14.
Gef. » 69.17, » 5.33, » 20.31.

Die Identität unseres Azokörpers mit dem Knorr'schen 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol erhellt aus folgenden Punkten:

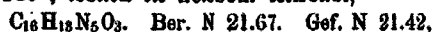
1. Ein Gemisch beider Körper schmilzt glatt bei 155—156°.
2. Durch Behandlung mit Salpetersäure resultirte aus unserem Azokörper genau dasselbe Gemisch eines Mononitro- und eines Dinitro-Derivates, das Authenrieth³⁾ aus dem 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-

¹⁾ Nebenher tritt noch Brommethacrylsäure auf, d. h. dasselbe Spaltproduct, das Fittig (Ann. d. Chem. 206, 1) durch Einwirkung von Natriumcarbonat erhalten hatte.

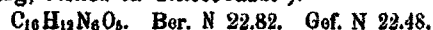
²⁾ Ann. d. Chem. 238, 183.

³⁾ Diese Berichte 29, 1662.

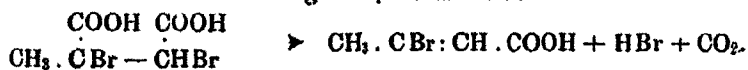
4-azobenzol erhalten hat: ein orangefarbenes Mononitroderivat vom Schmp. 235—240°, löslich in heissem Alkohol,



und ein hellgelbes Dinitroderivat vom ungefähren Schmp. 280—290° unter Zersetzung, löslich in Nitrobenzol¹⁾.

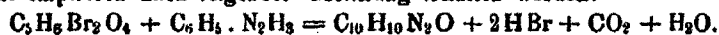


Zur Erklärung der Bildung des 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzols aus Citradibrombrenzweinsäure und Phenylhydrazin müssen wir die intermediäre Bildung von β -Bromcrotonsäure annehmen:



Aus der β -Bromcrotonsäure wird dann das 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol auf demselben Wege entstehen wie nach den Untersuchungen Authenrieth's²⁾ aus dem β -Chlorcrotonsäureester mit Phenylhydrazin.

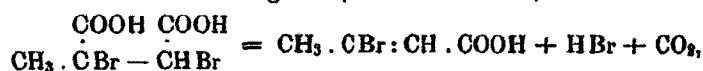
Das Hauptproduct der Reaction zwischen Citradibrombrenzweinsäure und Phenylhydrazin, das farblose Pyrazolon vom Schmp. 210°, ist empirisch nach folgender Gleichung erhalten worden:



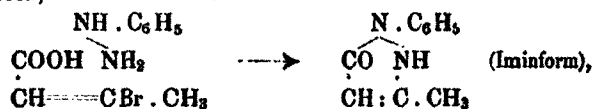
Zuerst zerfällt Citradibrombrenzweinsäure unter Abgabe von Kohlendioxyd und Bromwasserstoff und Bildung einer einbasischen ungesättigten Säure, und diese tritt dann mit Phenylhydrazin zusammen.

Der Zerfall der Citradibrombrenzweinsäure kann nun in zweierlei Richtungen stattfinden, nämlich:

entweder unter Bildung von β -Bromcrotonsäure,



und aus diesen könnte mit Phenylhydrazin einerseits 1-Phenyl-3-methylpyrazolon,



andererseits, nach Art von Lederer's³⁾ Synthesen:



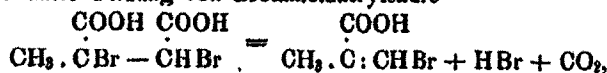
das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon³⁾,

¹⁾ Vgl. auch die Arbeiten Bülow's, diese Berichte 31, 3132 u. 32, 197.

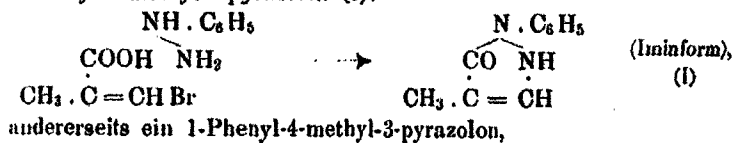
²⁾ Diese Berichte 29, 1057.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 45, 87 und diese Berichte 25, Ref. 376.

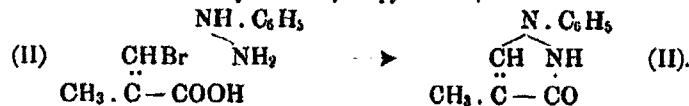
oder unter Bildung von Brommethacrylsäure



und aus dieser könnte mit Phenylhydrazin entstehen einerseits ein 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon (I):



andererseits ein 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolon,



Da unser Pyrazolon vom Schmp. 210° weder mit dem »technischen« 1-Phenyl-3-methylpyrazolon noch mit Lederer's 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon identisch ist, so kommen für dasselbe nur noch die Formeln I und II in Betracht.

Der Beweis der Formel I gelang uns auf folgendem, synthetischem, von Citradibrombrenzweinsäure und Brommethacrylsäure vollkommen unabhängigem Wege.

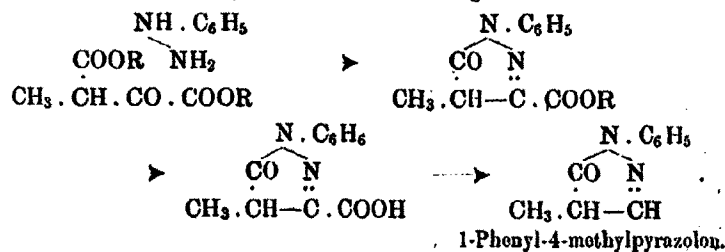
W. Wislicenus und E. Arnold¹⁾ gewannen aus Methyloxal-essigester und Phenylhydrazin den Ester der 1-Phenyl-4-methylpyrazolon-3-carbonsäure und daraus durch Verseifung die freie Säure. Wir haben eine grössere Menge dieser Säure dargestellt und sie unter 9 mm Druck der trocknen Destillation unterworfen. Unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung destillierte bei ca. 200° ein hellgelbes Oel, das in der Vorlage sofort erstarrte; aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte die Substanz den Schmp. 210°, die Zusammensetzung C₁₀H₁₀N₂O.

C₁₀H₁₀N₂O. Ber. C 68,97, H 5,75, N 16,09.

Gef. » 69,08, » 5,86, » 16,34.

Das Product war vollkommen identisch mit dem aus Citradibrombrenzweinsäure erhaltenen.

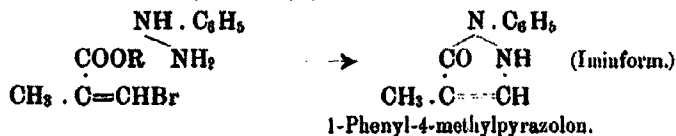
Der Verlauf der Synthese wird durch folgende Formeln illustriert:



¹⁾ Ann. d. Chem. 246, 331.

Eine andere Synthese des 1-Phenyl-4-methylpyrazolons vom Schmp. 210° beweist die Berechtigung der Annahme, dass Brommethacrylsäure das Zwischenproduct der Bildung des Pyrazolons aus Citradibrombrenzweinsäure darstellt.

Brommethacrylsäureester (1 Mol.) reagiert nämlich mit Phenylhydrazin (2 Mol.) bei mehrstündigem Erhitzen auf 120–130° unter Bildung des 1-Phenyl-4-methylpyrazolons nach:



Das erhaltene Product stimmt in seinen Eigenschaften völlig überein mit dem Pyrazolon aus Citradibrombrenzweinsäure.

Analyse des Pyrazolons aus Brommethacrylsäureester:

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 68.97, H 5.75, N 16.09.

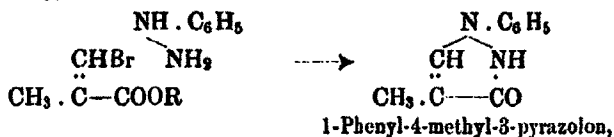
Gef. » 68.78, » 6.01, » 16.42.

Neben dem 1-Phenyl-4-methylpyrazolon vom Schmp. 210° entsteht aber bei dieser Synthese ein Isomeres vom Schmp. 145°, und zwar in überwiegender Menge, wenn die Condensation bei Wasserbadtemperatur vorgenommen wird. Dieses isomere Pyrazolon vom Schmp. 145° wurde aus Alkohol in feinen, glänzenden Nadelchen erhalten.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 68.97, H 5.75, N 16.09.

Gef. » 68.73, » 6.02, » 16.13.

Dem Körper kommt die Formel eines 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolons (Isopyrazolon) zu (s. o. Formel II): er ist entstanden nach



und wir haben hier den seltenen Fall vor uns, dass derselbe Brommethacrylsäureester mit Phenylhydrazin nach zwei Richtungen reagiert, wobei das Verhältnis der entstehenden Isomeren von der Condensationstemperatur abhängt.

Es möge nun noch die Beschreibung einiger Derivate der beiden neuen Pyrazolone folgen.

Derivate aus 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon.

Das 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon enthält in der Stellung 4 des Pyrazolkerns eine Methylgruppe: es wird demgemäss alle die Reactionen des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons (»technischen« Pyrazolons) nicht geben, welche mit dessen Methylengruppe verknüpft sind.

Thatsächlich reagirt es nicht mit salpetriger Säure, ebenso wenig mit Diazobenzol¹⁾; durch Oxydationsmittel geht es nicht in Pyrazolblau über. Ferner giebt es mit Brom nur ein Monobrom-, kein Dibrom-Derivat, und mit Benzaldehyd ein Benzyliden-bis-pyrazolon.

1-Phenyl-4-methyl-4-brom-5-pyrazolon: durch Bromiren in Eisessig. Krystallisirt aus Alkohol in kräftigen, langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 242°.

$C_{10}H_9BrN_3O$. Ber. Br 31.62. Gef. Br 31.85.

4-Benzyliden-bis-1-phenyl-4-methylpyrazolon: aus dem 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon durch Erwärmen mit Benzaldehyd und alkoholischer Salzsäure. Undeutlich krystallinisches Pulver aus Alkohol vom Schmp. 216–225° unter Zersetzung.

$C_{27}H_{24}N_4O_2$. Ber. C 74.31, H 5.50, N 12.85.

Gef. » 74.46, » 5.68, » 13.17.

Derivate aus 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolon.

Das 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolon charakterisirt sich als echtes 3-Pyrazolon durch folgende Reactionen: es lässt sich leicht nitriren und leicht am Stickstoff acetylire²⁾; es reagirt nicht mit Diazobenzol³⁾.

Nitro-1-phenyl-4-methyl-3-pyrazolon: durch Auflösen des 3-Pyrazolons in mässig verdünnter Salpetersäure und gelindes Erwärmen; das abgeschiedene hellgelbe Product wird aus Alkohol in Form gelblicher, glänzender Nadelchen vom Schmp. 124° erhalten.

$C_{10}H_9N_3O_3$. Ber. C 54.79, H 4.11, N 19.18.

Gef. » 54.65, » 4.27, » 18.95.

1-Phenyl-2-acetyl-4-methyl-3-pyrazolon: durch Erwärmen des 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolons mit Essigsäureanhydrid; krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 137°.

$C_{13}H_{13}N_3O_2$. Ber. C 66.66, H 5.55, N 12.96.

Gef. » 66.73, » 5.78, » 12.69.

Basel, Februar 1900. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Vergl. F. Stolz, diese Berichte 28, 625.

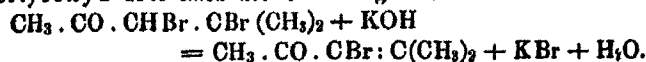
²⁾ Siehe analoge Körper: C. Harries und G. Loth, diese Berichte 29, 513.

³⁾ Vergl. F. Stolz, diese Berichte 27, 407.

72. Herm. Pauly und Hans Lieck: Zur Kenntniss
des Mesityloxyds.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Wenn man das von Claisen¹⁾ beschriebene Additionsproduct von 1 Mol. Brom an Mesityloxyd mit alkoholischem Kali (1 Mol.-Gew.) behandelt, so geht es unter Abspaltung von BrH in Brommesityloxyd über nach der Gleichung:



Letzteres vermag von Neuem Brom zu addiren, wobei es das entsprechende Tribromderivat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3)_2$ liefert.

Analog konnten die drei Chlorverbindungen: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}$, $\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}(\text{CH}_3)_2$ erhalten werden.

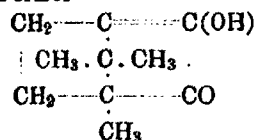
Von diesen Körpern schien uns das — ursprünglich zum Zwecke einer Synthese dargestellte — Brommesityloxyd einer näheren Untersuchung werth, weil es als Bromwasserstoffester eines Oxymesityloxyds, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{C}(\text{CH}_3)_2$, aufgefasst werden kann, das zu dem von R. Otte und H. v. Pechmann²⁾ beschriebenen Acetylisobutyryl, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, in dem Verhältniss einer Enol-Keto- zur Diketo-Form steht.

Es versprach daher einen Beitrag zur Frage der Tautomerie bei 1.2-Diketonen zu liefern, bei denen bekanntlich das Auftreten von Enolformen bis jetzt noch nicht mit Sicherheit beobachtet worden ist.

Bei den von uns angestellten Versuchen, in dem Brommesityloxyd Br durch OH zu ersetzen, haben wir indessen die zu erwartende Enolform nicht fassen können, sondern erhielten statt dessen immer das oben erwähnte Acetylisobutyryl, also das echte α -Diketon.

Dieses Resultat bestätigt die zur Zeit herrschende Anschauung, dass 1.2-Diketone sich nur in der echten Diketoform zeigen³⁾.

Dagegen schreiben O. Manasse und E. Samuel⁴⁾ der aus Campherchinon durch concentrirte Schwefelsäure entstehenden Keton- säure, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$, die Formel



zu, die als Enolform des Campherchinons, eines 1.2-Diketons, angesehen werden kann.

¹⁾ Ann. d. Chem. 180, 11.

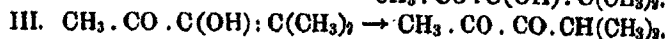
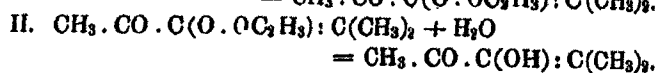
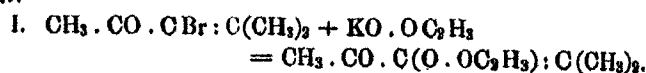
²⁾ Diese Berichte 22, 2121.

³⁾ Vergl. Bernthsen's Lehrbuch der organ. Chemie, 7. Aufl. 1899, S. 233.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 3258.

Die Umwandlung des Brommesityloxyds in das nach R. Otte und H. v. Pechmann¹⁾ auf dem Wege über Westenberger's²⁾ Nitrosomethylisopropylketon nur schwierig zugängliche Methylisopropylidketon erfolgt direct beim Kochen mit wässriger Pottaschelösung.

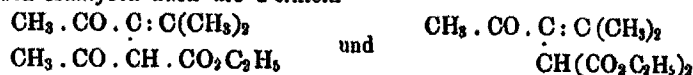
Doch ist der besseren Ausbeuten wegen der Umweg über das aus Brommesityloxyd und Kaliumacetat erhältliche Acetoxymesityloxyd vorzuziehen, das beim Verasifen unter Tautomerisierung der intermediär entstehenden Enolform quantitativ in Acetylisobutyryl übergeht. Folgende Gleichungen versinnbildlichen den Reactionsverlauf:



Während somit die Enolform selbst nicht beständig ist, gelingt es, wie das Beispiel des Acetoxymesityloxyds zeigt, beständige Derivate derselben darzustellen.

In analoger Weise haben wir auch die Methylverbindung, das Methoxymesityloxyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{C}(\text{CH}_3)_2$, durch Umsetzung des Bromkörpers mit Natriummethylat erhalten können. Die Derivate der Enolform (zu denen auch das Brommesityloxyd gehört) sind im Gegensatze zu der intensiven Gelbfärbung des Diketons farblos.

Weiterhin haben wir die Umsetzung des Brommesityloxyds mit den Natriumverbindungen des Acetessigesters und Malonesters untersucht und dabei zwei Körper gewonnen, denen ihrer Entstehung und den Analysen nach die Formeln



zukunftigen dürften. Doch stellen wir die Letzteren nur unter Vorbehalt auf, weil die Reactionsproducte in so geringen Mengen entstehen, dass sie zu einem genaueren Stadium nicht reichten.

Endlich sei noch erwähnt, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Brommesityloxyd zwei eigenthümliche sauerstofffreie Basen erhalten werden. Die eine derselben bildet eine wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp. 54° bei 16 mm Druck, die andere ist fest, schmilzt bei 84° und siedet bei 121° unter 16 mm.

Brommesityloxyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$, erhält man, wenn man in eine alkoholische Lösung von Mesityloxyddibromid³⁾

¹⁾ loc. cit. ²⁾ Diese Berichte 16, 2991.

³⁾ Claisen, Ann. d. Chem. 180, 11.

unter Kühlung allmählich eine alkoholische Lösung von Kalihydrat (einem Mol.-Gew. entsprechend) einlaufen lässt. Es wird alsdann mit Wasser das Monobromid abgeschieden und durch Wasserdampfdestillation und nachfolgende Fractionirung im Vacuum gereinigt. Sdp. 60–61° unter 20 mm Druck. Unter Luftdruck destillirt es nicht unzersetzt bei 160–170°. Spec. Gewicht $d_4^{15} = 1.2832$.

0.4134 g Sbst.: 0.6156 g CO₂, 0.1971 g H₂O. — 0.289 g Sbst.: 0.2528 g AgBr.

C₆H₅OBr. Ber. C 40.67, H 5.08, Br 45.20.

Gef. » 40.61, » 5.29, » 45.19.

Die Dämpfe des Brommesityloxyds greifen die Nasenschleimhäute an und reizen zu Thränen. Fehling'sche Lösung wird leicht durch den Körper reducirt, beim Schütteln mit Wasser und Silberoxyd bildet sich ein Spiegel.

Brommesityloxyddibromid, CH₃.CO.CBr₂.CBr(CH₃)₂, entsteht beim Versetzen von 1 Mol.-Gew. Brommesityloxyd mit 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig. Beim Eingiessen in Wasser fällt es als bald erstarrendes Oel nieder, das aus wässrigem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 143° krystallisirt.

0.2530 g Sbst.: 0.4242 g AgBr. — 0.2234 g Sbst.: 0.1702 g CO₂, 0.0539 g H₂O.

C₆H₅OBr₂. Ber. C 21.36, H 2.67, Br 71.21.

Gef. » 20.78, » 2.70, » 71.18.

Mesityloxyddichlorid, CH₃.CO.CHCl.CCl(CH₃)₂, bildet sich beim Sättigen einer ätherischen oder alkoholischen Lösung von Mesityloxyd mit Chlorgas unter Kühlung mittels Eismischung. Nach Verjagen des überschüssigen Chlors durch einen Luftstrom wird das Lösungsmittel abdestillirt, das rückständige Oel durch Wasserdampf übergetrieben und im Vacuum rectificirt. Farblose Flüssigkeit, die bei 77° unter 12 mm Druck unzersetzt siedet. Spec. Gew. $d_4^{15} = 1.1942$.

0.2543 g Sbst.: 0.3953 g CO₂, 0.1366 g H₂O. — 0.2015 g Sbst.: 0.3425 g AgCl.

C₆H₁₀OCl₂. Ber. C 42.60, H 5.91, Cl 42.01.

Gef. » 42.40, » 6.01, » 42.03.

Chlormesityloxyd, CH₃.CO.CCl:C(CH₃)₂, und Chlormesityloxyddichlorid, CH₃.CO.CCl₂.CCl(CH₃)₂, wurden analog den entsprechenden Bromverbindungen dargestellt.

Ersteres bildet eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch. Sdp. 47° bei 12 mm Druck. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Spec. Gewicht $d_4^{15} = 1.1268$.

0.3261 g Sbst.: 0.3509 g AgCl.

C₆H₅OCl. Ber. Cl 26.76. Gef. Cl 26.61.

Letzteres ist eine Flüssigkeit, die unter 18 mm Druck bei 104° siedet.

0.4351 g Sbst.: 0.9149 g AgCl.

C₆H₅OCl₃. Ber. Cl 52.21. Gef. Cl 51.99.

Methoxymesityloxyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{C}(\text{CH}_3)_2$, erhält man durch 20-stündiges Kochen einer Lösung von 15 g Natrium in 100 g absolutem Methylalkohol mit 50 g Brommesityloxyd. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich der Methyläther abscheidet. Er siedet unter gewöhnlichem Druck bei 167–168°. Spec. Gew. $d_4^{11} = 0.9713$.

0.1248 g Sbst.: 0.2993 g CO_2 , 0.1059 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 65.62, H 9.37.

Gef. » 65.42, » 9.49.

Acetoxymesityloxyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5) : \text{C}(\text{CH}_3)_2$.

10⁰ g Brommesityloxyd werden mit 170 g Kaliumacetat (ca. dreifache Menge d. Th.) und 200 g absolutem Alkohol etwa 20 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Dann wird der Alkohol möglichst vollständig abdestillirt, der Rückstand mit Aether versetzt und mit eiskaltem Wasser ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung ist in Folge anwesenden Acetyliobutyryls gelb gefärbt, welches sich bei der fractionirten Destillation im Vorlauf ansammelt. Das Acetat des Oxymesityloxyds ist in reinem Zustand eine farblose Flüssigkeit, die unter 12 mm Druck bei 74° und unter Luftdruck gegen 177° siedet. Die Dichte beträgt $d_4^{11} = 0.9139$.

0.17 g Sbst.: 0.3865 g CO_2 , 0.1185 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 61.54, H 7.69.

Gef. » 62.02, » 7.81.

Acetyliobutyryl, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, entsteht glatt beim 2–3-stündigen Kochen von Acetoxymesityloxyd mit 10-procent. Schwefelsäure am Rückflusskühler. Es besitzt die von R. Otte und H. v. Pechmann¹⁾ angegebenen Eigenschaften. Seinen Siedepunkt fanden wir zu 116° (corr.). Die genannten Autoren geben 115–116° an. Das specifische Gewicht beträgt $d_4^{11} = 0.9215$.

0.1476 g Sbst.: 0.3428 g CO_2 , 0.1211 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 63.16, H 8.77.

Gef. » 63.34, » 9.11.

Zur genaueren Charakterisirung wurden die bis dahin noch nicht bekannten Verbindungen des α -Diketons mit Phenylhydrazin und *o*-Phenylendiamin dargestellt.

Das Osazon des Acetyliobutyryls,

$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,

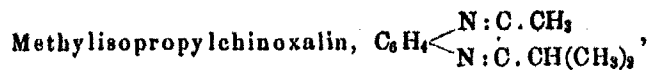
$\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,

krystallisirt aus Alkohol in schwefelgelben Nadeln vom Schmp. 117°.

0.1929 g Sbst.: 31.8 ccm N (14°, 748 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_4$. Ber. N 19.05. Gef. N 19.17.

¹⁾ loc. cit.



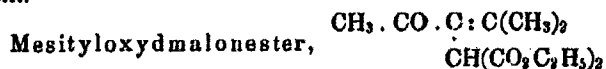
erhalten durch Vereinigung von 1 Mol.-Gewicht Acetylisobutyryl und 1 Mol.-Gewicht *o*-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung, krystallisiert aus Aether in schiefwinkligen Täfelchen, die bei 37° schmelzen und bei 264° (752 mm Barometerstand) unzersetzt sieden.

0.1831 g Sbst.: 24.4 ccm N (13°, 722 mm). — 0.1183 g Sbst.: 0.3355 g CO₂, 0.084 g H₂O.

C₉H₁₁N₂. Ber. C 77.42, H 7.52, N 15.05.

Gef. » 77.36, » 7.89, » 15.05.

Ein Isopropylchinoxalin wurde kürzlich von M. Conrad und K. Hock¹⁾ durch Verseifen des aus *o*-Phenylendiamin und Bromdimethylacetessigester erhaltenen Chinoxalindimethylessigesters dargestellt.



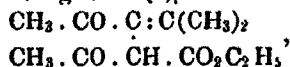
Die Umsetzung zwischen Brommesityloxyd und Natriummalonester geht nur sehr langsam und unvollkommen von Statten. Es ist daher nothwendig, das Gemisch äquimolekularer Mengen der Componenten ca. 70 Stdn. lang am Rückflusskühler in alkoholischer Lösung zu kochen. Es wird dann der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit verdünnter, eiskalter Schwefelsäure und mit Aether durchgeschüttelt, wobei die Ester von Letzterem aufgenommen werden. Bei der fractionirten Destillation werden beträchtliche Mengen der Ausgangskörper zurückerhalten. Der Mesityloxydmalonester siedet bei 141° unter einem Druck von 19 mm. Spec. Gewicht $d_4^{11} = 1.064$. Die Ausbeute beträgt etwa 17 pCt. d. Th.

0.2643 g Sbst.: 0.5931 g CO₂, 0.1873 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₅. Ber. C 60.98, H 7.81.

Gef. » 61.21, » 7.89.

Mesityloxydacetessigester (α, β -Diacetbrenzterebinsäureester),



wird auf analoge Weise, wie das entsprechende Malonesterderivat, dargestellt. Er siedet bei 132° unter 18 mm Druck. Dickliche Flüssigkeit, die mit Eisenchlorid eine indigoblaue, rasch in Gelbroth umschlagende Färbung giebt. Ausbeute ca. 20 pCt. der Theorie.

0.2635 g Sbst.: 0.6169 g CO₂, 0.1882 g H₂O.

C₁₃H₁₈O₄. Ber. C 63.72, H 7.96.

Gef. » 63.85, » 7.94.

Basel, Prof. Nietzki's Laboratorium f. org. Chemie.

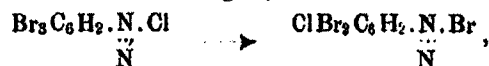
¹⁾ Diese Berichte 32, 1203.

73. A. Hantzsch und J. S. Smythe: Zur Umlagerung von Bromdiazoniumchloriden in Chlordiazoniumbromide.

(Eingegangen am 10. Februar.)

Die ersten Versuche über die Wanderung von Halogenatomen bei halogenisierten Diazoniumhaloïden wurden von Hantzsch in Gemeinschaft mit Schleissing, sodann ausführlicher mit Jäger¹⁾ ausgeführt.

Es wurde festgestellt, dass sich gewisse Bromdiazoniumchloride in Chlordiazoniumbromide umlagern, z. B.



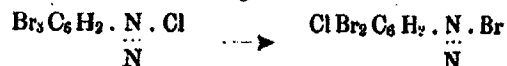
dass also einerseits das am Diazonium-Stickstoff gebundene Chlor in den Benzolkern, andererseits das Brom aus dem Kern an den Diazoniumstickstoff wandert. Von dieser eigenthümlichen Umlagerung und den Bedingungen, unter denen sie stattfindet, war bisher im Wesentlichen Folgendes bekannt: Die Umlagerungstendenz wächst mit der Zahl der in den Benzolring eingetretenen Bromatome; es werden jedoch nur die in Ortho- und Para-Stellung, nicht aber die in Meta-Stellung befindlichen Bromatome gegen Chloratome ausgewechselt; die Umlagerung vollzieht sich in äthylalkoholischer Lösung sehr rasch, in wässriger Lösung sehr langsam; sie wird anscheinend durch Anwesenheit freier Salzsäure mässig, durch Steigerung der Temperatur aber sehr stark beschleunigt. Alle bisherigen Studien waren jedoch mehr qualitativer Art. Wir haben nunmehr den Einfluss der Stellung und Zahl der im Kern befindlichen Bromatome, den Einfluss der Temperatur, des Lösungsmittels und der Verdünnung, sowie der Vermehrung sowohl von Chlorionen, als auch von Wasserstoffionen auf die Atomwanderung möglichst quantitativ bestimmt.

Hierbei musste vor allem die Frage entschieden werden, ob diese Umlagerung ein monomolekularer oder ein bimolekularer Process sei. Denn obgleich der Umstand, dass die Wanderung in alkoholischer Lösung viel rascher als in wässriger Lösung stattfindet und bei starker Verdünnung der wässrigen Lösung anscheinend ganz aufhört, sich nur dadurch erklären lässt, dass zwar die ionisierbaren, nicht aber die bereits ionisierten Chloratome wandern, so könnte der Process dennoch sowohl intramolekular, also zwischen einem einzigen undissociirten Salzmolekül, als auch intermolekular, d. i. zwischen zwei Salzmolekülen verlaufen. Denn es wäre wohl denkbar, dass z. B. das ionisierbare Chloratom eines Moleküles mit dem im Kern befindlichen Bromatom eines zweiten Moleküles seinen

¹⁾ Diese Berichte 30, 2337.

Platz wechselte. Die Entscheidung dieser Frage wurde durch Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeit des Tribromdiazoniumchlorids in methylalkoholischer Lösung erbracht. Diese Werthe ergaben eine genügend übereinstimmende Constante nach der bekannten Gleichung für einen Process erster Ordnung $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$, während

nach der Gleichung für den Process zweiter Ordnung $k = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$ keine Uebereinstimmung vorhanden war. Dies ergibt zusammen mit der Thatsache der Reactionshemmung in dissociirend wirkenden Lösungsmitteln den directen Beweis dafür, dass die Reaction wirklich gemäss der einfachsten Gleichung



innerhalb eines einzigen undissociirten Moleküles stattfindet. So wird diese Reaction in dem Maasse verlangsamt, als in Folge zunehmender Dissociation das ionisirbare Chlor auch wirklich ionisirt und gemäss

der Formel $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \underset{\text{N}}{\text{N}} (\text{H}_2\text{O})_n \text{Cl}$ als Anion vom Kation durch das

dazwischen geschobene Wasser abgedrängt wird. Deshalb vollzieht sie sich in der stark dissociirten, wässrigen Lösung langsam, in der wenig dissociirten alkoholischen Lösung aber sehr rasch.

Die verschiedenen Umlagerungsversuche wurden mit den folgenden bromirten Diazoniumchloriden angestellt:

1. *o*-Monobrombenzoldiazoniumchlorid,
2. 2,4-Dibrombenzoldiazoniumchlorid,
3. 2,6-Dibrombenzoldiazoniumchlorid,
4. 2,4-Dibrom-*o*-toluoldiazoniumchlorid,
5. 2,6-Dibrom-*p*-toluoldiazoniumchlorid,
6. 2,4,6-Tribrombenzoldiazoniumchlorid,
7. 2,4,6-Tribrom-*m*-toluoldiazoniumchlorid,
8. Pentabrombenzoldiazoniumchlorid.

Versuchsergebnisse.

Einfluss der Zahl der Substituenten. Dass das *p*-Bromdiazoniumchlorid garnicht umlagerungsfähig ist, war bereits bekannt; aber auch unsere neuen Versuche mit *o*-Bromdiazoniumchlorid verliefen resultatlos, trotzdem, wie unten gezeigt werden wird, bei Dibromsalzen die Ortho-Stellung der Umlagerung noch leichter zugänglich ist als die Para-Stellung. Das obige negative Resultat zeigt also mit Sicherheit, dass sich Monobromdiazoniumchloride überhaupt nicht in Monochlordiazoniumbromide umlagern können. Diese Reaction tritt erst bei Dibromsalzen auf, natürlich nur bei solchen, die

nicht Bromatome in der Meta-Stellung besitzen. Die quantitativen Versuche haben ferner ergeben, dass sich alle vier, oben angeführten Dibrombenzol- bzw. Dibromtoluol-Diazoniumchloride langsamer umlagern, als das 2,4,6-Tribrombenzol- bzw. Tribromtoluol-Diazoniumchlorid, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Zahl der Bromatome sehr rasch zunimmt. Aber auch innerhalb der Dibromsalze einerseits und der Tribromsalze andererseits bestehen Unterschiede. Die Dibrombenzoldiazoniumchloride lagern sich rascher um als die Dibromtoluoldiazoniumchloride, ebenso das Tribrombenzoldiazoniumchlorid rascher als das Tribromtoluoldiazoniumchlorid. Danach wird die Umlagerungsgeschwindigkeit durch Anwesenheit einer Methylgruppe verlangsamt, und zwar nicht nur in Ortho- und Para-Stellung, sondern, was bemerkenswerth ist, auch in Meta-Stellung zum Diazoniumstickstoff.

Einfluss der Stellung der Bromatome. Da sich 2,6-Dibrombenzoldiazoniumchlorid rascher als 2,4-Dibrombenzoldiazoniumchlorid, und 2,6-Dibrom-*p*-toluoldiazoniumchlorid rascher als 2,4-Dibrom-*o*-toluoldiazoniumchlorid umlagert, so wird damit die durch qualitative Versuche schon angedeutete Vermuthung sicher bestätigt, dass die Umlagerung in Ortho-Stellung zum Diazoniumstickstoff erheblich rascher vor sich geht, als in Para-Stellung.

Der Einfluss der Temperatur ist sehr bedeutend; so wurde z. B. vom Tribrombenzoldiazoniumchlorid, $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{Cl}$, HCl , nach demselben Zeitintervall und unter gleichen Bedingungen der Verdünnung und des Lösungsmittels, bei 0° rund 14 pCt., bei 4° dagegen 23.4 pCt. und bei 8° rund 33 pCt. umgewandelt.

Einfluss der Lösungsmittel. Wie schon bekannt war, wirkt Wasser am meisten hemmend; hierauf folgt nach unseren Versuchen Methylalkohol, dann Eisessig, endlich Aethylalkohol, in welchem Letzterem sich also die Umlagerung am schnellsten vollzieht. Die Umlagerungsgeschwindigkeit ist also annähernd umgekehrt proportional der dissociirenden Kraft des Lösungsmittels. So sind alle im festen Zustand und in alkoholischer Lösung sehr rasch in Bromide übergehenden Chloride in wässriger Lösung sehr stabil; überhaupt konnte nur mit dem am geschwindesten sich umlagernden Tribromdiazoniumchlorid die Atomwanderung in wässriger Lösung constatirt und verfolgt werden.

Der Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel zeigt sich beispielsweise am Tribromdiazoniumchlorid folgendermaassen: Dieses Salz hatte sich nach einer Stunde bei 0° in wässriger Lösung gar nicht, in Methylalkohol-Lösung zu rund 11 pCt. umgewandelt. In Aethylalkohol lagerte sich das Salz so rasch um, dass die Geschwindigkeit der Reaction überhaupt nicht verfolgt werden konnte, weil sofort und an-

nähernd quantitativ das gelbe, in Alkohol kaum lösliche Bromid gebildet wurde.

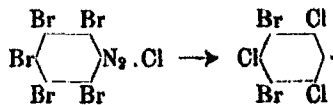
Einfluss der Verdünnung. Die Atomwanderung verlangsamt sich mit zunehmender Verdünnung und zwar, wie für Tribromdiazoniumchlorid in methylalkoholischer Lösung im speciellen Theil gezeigt werden wird, annähernd proportional der Verdünnung. Dies wird, wie schon oben erwähnt, dadurch erklärt, dass, je vollständiger das ionisierbare Chlor wirklich ionisirt und durch das dazwischen geschobene Wasser bezw. der Methylalkohol als Anion vom Kation und damit vom Brom abgedrängt wird, es um so weniger mit Letzterem zu reagiren vermag. Bei genügend grosser Verdünnung würde also, wenigstens in dissociirend wirkenden Lösungsmitteln, die Umlagerung überhaupt aufhören.

Einfluss der Vermehrung der Halogen- und Wasserstoff-Ionen. Wie durch Versuche mit wässrigen Mischungen von Tribromdiazoniumchlorid mit Salzsäure einerseits und von Tribromdiazoniumchlorid mit Baryumchlorid andererseits ermittelt wurde, wächst in beiden Fällen die Umlagerungsgeschwindigkeit, jedoch nicht erheblich. Hervorzuheben ist aber, dass die Geschwindigkeit im ersteren Falle rascher wächst als im letzteren. Da in beiden Systemen die gleiche Anzahl von Chlorionen anwesend war, konnte dieser Unterschied nur durch den Einfluss der im ersten System vorhandenen Wasserstoffionen hervorgerufen worden sein. Die Atomwanderung wird also in wässriger Lösung durch Vermehrung der Halogenionen etwas beschleunigt, stärker durch Einführung von Wasserstoffionen. Die beschleunigende Wirkung der Wasserstoffionen zeigt sich auch in Folgendem:

Saures Tribrombenzoldiazoniumchlorid, $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$, lagert sich unter gleichen Bedingungen viel rascher um, als bei Anwesenheit der molekularen Menge Natriumacetat; trotz gleichbleibender Zahl der Chlorionen ist also die Geschwindigkeit durch den Rückgang der Wasserstoffionen in Folge der Verwandlung von stark dissociirter Salzsäure in schwach dissociirte Essigsäure erheblich geringer geworden.

Analog den Tribromdiazoniumchloriden sollten auch noch höher bromirte Diazoniumchloride dargestellt und auf ihre Umlagerung untersucht werden. Hierzu schien sich als Ausgangsmaterial das Pentabromanilin zu eignen, doch liessen sich die betreffenden Versuche, wegen der Schwierigkeit, dasselbe in reine Pentabromdiazoniumsalze zu verwandeln, nur theilweise durchführen. Die durch die Schwerlöslichkeit des Pentabromanilins selbst in concentrirten Säuren sehr erschwerte Diazotirung ergab das Chlorid nur in annähernd reinem Zustande. Das Sulfat und das Nitrat liessen sich nur in kleinen Mengen herstellen; am leichtesten liess sich noch ein Perbromid, $\text{C}_6\text{Br}_5\text{N}_2\text{Br}_3$, isoliren. Doch konnte wenigstens aus dem nicht isolir-

ten, aber in Lösung vorhandenen Chlorid durch überschüssige Salzsäure und Kochen mit Alkohol 2,4,6-Trichlordibrombenzol erhalten werden, wodurch also die Atomwanderung auch hier wenigstens festgestellt ist. Dadurch, dass nicht Pentachlorbenzol als Endproduct entsteht, ist auch wieder constatirt, dass nur die in Ortho- und Para-Stellung zum Diazoniumstickstoff befindlichen Bromatome ausgetauscht werden, während die in der Metastellung unbeweglich bleiben.



Ein genaueres Studium der Umlagerung, des Einflusses des Lösungsmittels u. s. w. war aus den oben angegebenen Gründen hier nicht möglich. Mit Alkohol liefern die Pentabromdiazoniumsalze sehr leicht Pentabrombenzol, dessen Schmelzpunkt zwar überall zu 255° bzw. 260° angegeben ist, thatsächlich aber bei 158° liegt. Wahrscheinlich ist dieser Irrthum auf einen Druckfehler (260° bzw. 255° statt 160° bzw. 155°) zurückzuführen.

Experimentelles.

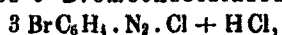
Bei allen Versuchen wurden die zuvor auf Reinheit sorgfältig geprüften bromirten Diazoniumchloride in dem betreffenden Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur aufgelöst und die Lösung in einem Thermostaten auf dieser Temperatur constant gehalten. Nach dem Verlauf bestimmter Zeiten wurden gemessene Volumina herauspipettirt und sofort in eine Silbernitratlösung einfließen lassen. Das Verhältniss zwischen Chlor und Brom in dem ausgefallenen Halogensilber wurde durch Glühen der getrockneten Fällung im Chlorstrom ermittelt und daraus die Menge des in Bromid umgelagerten Chloride berechnet.

Versuche über den Einfluss der Zahl der Halogene.

Monobromdiazoniumchloride.

Wie schon im allgemeinen Theil erwähnt worden ist, findet bei dem *p*-Monobromdiazoniumchlorid keine Umwandlung statt; aber auch das *o*-Monobromdiazoniumchlorid ist, trotzdem nach später folgenden Versuchen das Chloratom am leichtesten in die Orthostellung einwandert, selbst in äthylalkoholischer Lösung bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure völlig stabil.

Drittelsaures *o*-Brombenzoldiazoniumchlorid,



wird ähnlich wie das *p*-Bromsalz gewonnen, nämlich durch Diazotirung von *o*-Bromanilin in alkoholischer Lösung in Gegenwart von

etwas überschüssiger Salzsäure mit geringem Ueberschuss von Amylnitrit. Das ausgefällte Halogensilber war, selbst wenn es aus äthylalkoholischer Lösung des Salzes erst nach längerem Stehen erhalten worden war, beim Glühen im Chlorstrom stets gewichtsconstant, bestand also aus reinem Chlorsilber, sodass damit erwiesen ist: Monobromdiazoniumchloride wandeln sich nicht in Monochlordiazoniumbromide um.

Versuche über die Umlagerung von Dibromdiazoniumchloriden wurden zuerst mit dem neutralen 2,4-Dibrombenzoldiazoniumchloride angestellt, da dieses Salz bedeutend beständiger ist, als das 2,6-Dibromdiazoniumchlorid. 2,4-Dibromanilin wurde in Alkohol gelöst, Salzsäuregas im Ueberschuss eingeleitet und Amylnitrit in geringem Ueberschuss bei ungefähr $+5^{\circ}$ hinzugefügt. Aus Alkohol schied sich das 2,4-Dibromdiazoniumchlorid durch Fällen mit Aether in schönen, farblosen Nadeln aus, die nach gutem Auswaschen mit Aether oder nach kurzem Stehen über Kali neutral reagiren.

Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes wurde auch nach beliebig langer Zeit stets reines Chlorsilber ausgefällt, selbst bis zur Temperatur von etwa $+15^{\circ}$, bei der sich das Salz bereits etwas zu zersetzen begann.

In methylalkoholischer Lösung tritt jedoch die Atomwanderung, wenn auch langsam, ein.

0.9428 g 2,4-Dibromdiazoniumchlorid wurden bei 20° in 50 ccm Methylalkohol, also zu $v = 16$ gelöst. Nach einer Stunde ergab die Halogenbestimmung:

0.2036 g Halogensilber verlor durch Glühen im Chlorstrom 0.0030 g und enthielt danach Chlorsilber 93.8 pCt.; Bromsilber 6.2 pCt.

Es waren also rund 6 pCt. des 2,4-Dibromdiazoniumchlorids in Chlordiazoniumbromid verwandelt worden.

2,4,6-Tribrombenzoldiazoniumchlorid musste nothwendiger Weise als saures Salz $C_6H_2Br_3N_2Cl \cdot HCl + 4 H_2O$ angewendet werden, da das neutrale Salz nicht in fester Form zu erhalten ist.

Hierbei sei zunächst die bisherige Vorschrift zur Darstellung dieses sehr unbeständigen Salzes so modificirt, dass sie stets das reine, noch nicht umgelagerte Chlorid ergibt.

Höchstens 1 g Tribromanilin wird in absolutem Aether gelöst, Salzsäuregas im geringen Ueberschuss eingeleitet und nach Kühlung auf 0° Amylnitrit ebenfalls in geringem Ueberschuss hinzugefügt; dann schüttelt man so lange bei 0° , bis eine Probe des Salzes in Wasser klar löslich ist. Ueber 0° konnte hierbei reines Tribrombenzoldiazoniumchlorid nicht erhalten werden, sondern stets ein partiell in Bromid übergegangenes Salz; doch versagte diese Methode bei 0° nie und ergab stets ein rein weisses, nie durch gelbes Bromid verunreinigtes Salz.

Auch dieses zur Atomwanderung geeignete Salz ist in wässriger Lösung relativ sehr haltbar. Bei 0° in einer Verdünnung $v = 32$ geht die Umlagerung garnicht vor sich. Bei 20° und nach ein-stündigem Stehen enthielt das ausgefällte Silberhaloid ungefähr 5 pCt. Bromsilber. In methylalkoholischer Lösung geht dagegen die Halogenwanderung so viel rascher vor sich, dass bei 0° und $v = 32$ das ausgefällte Halogensilber nach einer Stunde 11 pCt. Bromsilber enthielt:

0.1001 g Halogensilber verlor durch Glühen im Chlorstrom 0.0027 g und bestand danach aus Chlorsilber 88.6 pCt.: Bromsilber 11.4 pCt.

In äthylalkoholischer Lösung vollzieht sich der Process nicht nur bei 0°, sondern sogar unter 0° so rasch, dass unter allen Umständen aus der alkoholischen Lösung des weissen Chlorids selbst durch sofortiges Fällen mit Aether fast nur Diazoniumbromide gefällt werden konnten; denn das aus der wässrigen Lösung dieser gelben Salze durch Silbernitrat erhaltene Halogensilber war fast reines Bromsilber.

0.2194 g Halogensilber verlor durch Glühen im Chlorstrom 0.0518 g und bestand danach aus 99.7 pCt. Bromsilber.

Es zeigt sich also: Monobromsalze lagern sich unter keinen Bedingungen um; Dibromsalze lagern sich in wässriger Lösung nicht, in methylalkoholischer langsam, in äthylalkoholischer Lösung ziemlich rasch um; das Tribromsalz zeigt bereits in wässriger Lösung die beginnende Umlagerung, die sich in methylalkoholischer Lösung schnell, in äthylalkoholischer Lösung rapid vollzieht.

Versuche über den Einfluss der Stellung der Halogene.

Um den Einfluss bezw. den Unterschied der Ortho- und Para-Stellung zu ermitteln, wurden erstens 2,4- und 2,6-Dibrombenzoldiazoniumchlorid, zweitens 2,4-Dibromortho- und 2,6-Dibrompara-Toluoldiazoniumchlorid unter gleichen Bedingungen verglichen.



Dieses bisher noch nicht beschriebene Salz lagert sich viel rascher um, als das isomere 2,4-Dibromdiazoniumsalz. Deshalb ist es Anfangs nicht gelungen, das Salz ganz frei von Bromid zu bekommen. Es liess sich endlich nach folgender Vorschrift herstellen:

2,6-Dibromanilin (aus Dibromaulfanilsäure) wurde in Eisessig gelöst, Salzsäuregas in geringem Ueberschuss eingeleitet, die Lösung bis zur eben beginnenden Erstarrung des Eisessigs abgekühlt, dann Amylnitrit hinzugefügt und das Diazoniumchlorid mit gut gekühltem Aether ausgefällt.

Das Salz schied sich in schönen Nadeln aus, die nach gutem Auswaschen mit Aether neutral reagierten. Seine rein weisse Farbe bürgt für Abwesenheit eines (gelben) Bromids.

$C_6H_3Br_2N_2Cl$. Ber. Cl 11.89. Gef. Cl 11.71, 11.72.

In festem Zustand lagert sich das Salz ziemlich rasch um; das ursprünglich weisse Salz war schon nach 3 Stunden im Exsiccator gelb gefärbt, also partiell in ein durch die gelbe Farbe charakterisiertes Bromid verwandelt, während das isomere 2,4-Dibromdiazoniumchlorid ungefähr drei Tage lang im Exsiccator unverändert aufbewahrt werden konnte.

Um die Umlagerung der beiden isomeren Salze in Lösung zu vergleichen, musste Methylalkohol angewandt werden, da das Diorthosalz in Aethylalkohol zu schwer löslich ist. Von beiden Salzen wurde eine $1/16$ -norm. Lösung bei 0° hergestellt. Wurde nach einer Stunde Stehens bei 0° das Halogensilber ausgefällt und die Menge des Silberbromids bestimmt, so bestand dasselbe, wenn

aus 2,6-Dibromdiazonium erhalten, aus 21.4 pCt. Bromsilber und 78.6 pCt. Chlorsilber,

aus 2,4-Dibromdiazonium erhalten, aus 6.2 pCt. Bromsilber und 93.8 pCt. Chlorsilber.

Beim Diorthosalz ist also unter gleichen Bedingungen mehr als dreimal so viel Brom aus dem Kern ausgewandert, als bei dem Ortho-para-Salz; die Stellung der Bromatome übt also einen sehr grossen Einfluss auf die Umlagerungsgeschwindigkeit aus, und zwar in dem Sinne, dass die Ortho-Stellung der Atomwanderung günstiger ist, als die Para-Stellung.

Dasselbe Resultat ergibt sich aus vergleichenden Versuchen mit dem 2,4-Dibromortho- und dem 2,6-Dibrompara-Toluoldiazoniumchlorid. Da aber die beiden Salze der Toluolreihe viel beständiger sind, als die entsprechenden Dibromsalze der Benzolreihe, so wurde die Umlagerung der beiden Toluolderivate nicht bei 0° , sondern bei $+15^\circ$ untersucht; ebenso nicht in methylalkoholischer, sondern in äthylalkoholischer Lösung, da Erstere sich viel langsamer verändert, als Letztere.

Von beiden Salzen wurden $1/30$ -norm. Lösungen bereitet und nach 2-stündigem Stehen bei $+15^\circ$ in bekannter Weise untersucht.

Hierbei ergab die Lösung

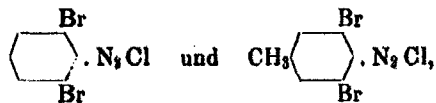
aus 2,6-Dibromtoluoldiazoniumchlorid 37.5 pCt. Bromsilber und 62.5 pCt. Chlorsilber,

aus 2,4-Dibromtoluoldiazoniumchlorid 29.1 pCt. Bromsilber und 70.9 pCt. Chlorsilber.

Auch hier zeigt also von den beiden structurisomeren Dibromtoluolsalzen dasjenige, welches beide Bromatome in Ortho-Stellung besitzt, die grössere Umlagerungstendenz, obgleich die Unterschiede hier nicht so

bedeutend sind, wie bei den Dibrombenzoldiazoniumsalzen. Ferner ergibt sich aus einem Vergleich zwischen den Umlagerungsbedingungen und den umgelagerten Mengen der Dibrombenzolsalze und der Dibromtoluolsalze, dass die Anwesenheit einer Methylgruppe die Umlagerungsgeschwindigkeit wesentlich verzögert.

Ferner folgt natürlich aus der grösseren Umlagerungstendenz der beiden 2,6-Dibromsalze



gegenüber den beiden 2,4-Dibromsalzen



dass das Chlor vorwiegend in die Orthostellung eintreten wird, also aus den 2,4-Dibromsalzen vorwiegend die Orthochlorsalze



und nur untergeordnet die Parachlorsalze



erzeugen wird.

Ueber den Einfluss der Lösungsmittel — Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol und Eisessig — wurden die ersten Versuche an dem besonders leicht rein zu erhaltenden neutralen Dibrom-*p*-toluoldiazoniumchlorid angestellt; zuerst in wässriger Lösung bei 25° und bei $v = 20$. Diese Anfangs neutrale Lösung reagirte aber bald sauer, ein Zeichen, dass Zersetzung stattgefunden hatte.

0.2314 g des nach einer Stunde ausgefallten Halogensilbers verlor durch Glühen im Chlorstrom nur 0.0001 g, bestand also aus fast reinem Chlorsilber. Umwandlung war danach kaum eingetreten.

Auch in methylalkoholischer Lösung bei 15° und $v = 20$ ging die Auswanderung noch sehr langsam vor sich. Selbst nach einigen Stunden enthielt das ausgefallte Halogensilber zu Folge der Analyse nur Spuren von Bromsilber, während gleichzeitig das Salz theilweise zersetzt war. Dagegen waren in einer äthylalkoholischen Lösung von der Verdünnung $v = 20$ bei 15° nach zwei Stunden bereits 37.5 pCt. des Salzes umgelagert.

Diese Zahlen erweisen den ausserordentlich günstigen Einfluss des Aethylalkohols auf die Atomwanderung, namentlich auch gegenüber dem hier kaum wirksamen Methylalkohol.

Da aber die Atomwanderung bei diesem Salz langsam vor sich geht, wurden weitere Versuche über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Umlagerung am 2,4,6-Tribrombenzoldiazoniumchlorid angestellt.

Tribrombenzoldiazoniumchlorid in wässriger Lösung.

So rasch sich das feste Chlorid in das gelbe Bromid schon bei gewöhnlicher Temperatur umlagert, so beständig ist es in wässriger Lösung. In derselben fand bei 25° noch gar keine und sogar bei 50° nur eine geringe Umwandlung statt.

Bei den folgenden Versuchen wurde stets eine $\frac{1}{32}$ -Normallösung angewandt. Ferner wurde meist wegen der Schwierigkeit der Darstellung von reinem, festem, einfachsaurem Tribromdiazoniumchlorid, das Salz auf einem Umweg in Lösung erhalten. Es wurde nämlich das saure Diazoniumsulfat durch Diazotirung von Tribromanilinsulfat in alkoholischer Lösung bei etwa +10° mit Amylnitrit dargestellt und in wässriger Lösung mit der berechneten Menge Chlorbaryum versetzt. Auf diese Weise erhielt man Lösungen des reinen, sauren Tribromdiazoniumchlorids, welche auf die betr. Temperaturen erwärmt, nach bestimmten Zeiten rasch abgekühlt, vom Baryumsulfat abfiltrirt und nunmehr in obiger Weise analysirt wurden.

Bei 50° verloren 0.0576 g des nach einer Stunde ausgefällten Halogensilbers durch Glühen im Chlorstrom nur 0.0002 g, es war also nur etwa 1 pCt. des Salzes umgewandelt.

Bei 70° ging die Umlagerung bedeutend rascher vor sich, sodass nach einer Stunde etwa 42 pCt. umgewandelt waren. Doch war die Umwandlung bereits mit merklicher Zersetzung des Diazoniumsalzes verbunden. 0.0759 g des mit Alkohol und Aether ausgewaschenen Halogensilbers verloren beim Glühen im Chlorstrom 0.0075 g. bestanden also aus 42.2 pCt. Bromsilber und 57.8 pCt. Chlorsilber.

Bei 100° wurden gefunden nach 15 Minuten: 52 pCt. Bromsilber; doch war die Lösung schon braun gefärbt und hatte durch Zersetzung des Diazoniumchlorids ausser Chlorbrombenzolen auch Harz abgeschieden.

Diese Versuche zeigen, dass die Atomwanderung beim Tribromsalz allerdings auch in wässriger Lösung erfolgt, dass aber eine wässrige Lösung für die Atomwanderung sehr ungünstig ist, weil die Temperatur für die Umlagerung so hoch liegt, dass sich das Salz gleichzeitig schon zersetzt.

Tribrombenzoldiazoniumchlorid in methylalkoholischer Lösung lagert sich dagegen schon bei mittleren Temperaturen verhältnissmässig rasch um und zwar ohne gleichzeitige Zersetzung.

Da diese Versuchsreihen später bei der Ermittlung der Geschwindigkeitsconstanten ausführlicher behandelt werden sollen, seien an dieser Stelle nur einige Einzelversuche herausgegriffen.

In einer $\frac{1}{32}$ -normalen Methylalkohol-Lösung des Tribromsalzes waren nach 1 Std. bei 0° 11.4 pCt. des Salzes, bei $+10^{\circ}$ nach derselben Zeit schon 45.7 pCt. umgewandelt. Die Abwesenheit von secundären Zersetzungsproducten in der Lösung wurde dadurch nachgewiesen, dass diese durch Zusatz von Wasser klar blieb, also kein Halogenbenzol abschied.

Tribrombenzoldiazoniumchlorid in äthylalkoholischer Lösung

liess sich wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes in absolutem Alkohol nur in $\frac{1}{32}$ -norm. Lösung untersuchen. Die Umwandlung findet äusserst rasch statt; die bei $+5^{\circ}$ hergestellte Lösung von $v = 128$ enthielt nach zwei Stunden nur noch reichlich 4 pCt. unverändertes Chlorid, war also zu 96 pCt. in Bromid verwandelt, denn das ausgefällte Halogensilber ergab bei der Analyse 95.8 pCt. Bromsilber und 4.2 pCt. Chlorsilber.

Zur Verlangsamung der Reaction wurde ein weiterer Versuch in wässrig-alkoholischer Lösung angestellt. 0.3798 g Tribromsalz wurden bei $+5^{\circ}$ in 10 ccm Wasser gelöst, und dann mit 90 ccm Aethylalkohol bei 5° versetzt, wodurch wieder eine $\frac{1}{128}$ -norm. Lösung, aber in 90-procent. Alkohol entstand. Erst nach 40 Stunden waren bei $+5^{\circ}$ knapp 90 pCt. des Salzes umgewandelt; denn das ausgefällte Halogensilber bestand aus 89.4 pCt. Bromsilber und 10.6 pCt. Chlorsilber.

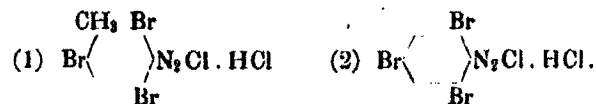
Die relativ kleine Wassermenge hatte also die Umlagerung so sehr gehemmt, dass nach 20-mal längerer Zeit in der 90-procent. alkoholischen Lösung noch immer mehr Chlorid in der Lösung vorhanden war, als in der absolut alkoholischen Lösung von gleicher Verdünnung und Temperatur.

Mit Eisessig als Lösungsmittel konnten deshalb keine Versuche gemacht werden, weil sich das Tribromsalz in ihm sehr wenig löste.

Einfluss des Methyls.

Schon aus den oben beschriebenen Versuchen mit Dibrombenzol- und Dibromtoluol-Diazoniumchloriden ging hervor, dass die Anwesenheit einer Methylgruppe im Benzolkern hemmend auf die Umlagerung wirkt, da sich die Atomwanderung bei den Toluolsalzen langsamer vollzieht, als bei den entsprechenden Benzolsalzen. Um dies auch bei Tribromsalzen festzustellen, wurde 2,4,6-Tribrom-meta-toluol-

Diazoniumchlorid (1) verglichen mit 2,4,6-Tribrombenzoldiazoniumchlorid (2):



Tribrom-*m*-toluoldiazoniumchlorid lässt sich, ähnlich dem Tribrombenzolsalz, nur schwer rein herstellen. Tribrom-*m*-toluidin wurde in Aether gelöst, Salzsäuregas in kleinem Ueberschuss eingeleitet, die Flüssigkeit auf 0° abgekühlt, Amylnitrit hinzugefügt und so lange bei 0° geschüttelt, bis eine Probe in Wasser klar löslich war. Das rasch mit Aether gewaschene Salz wurde durch Streichen auf Thonplatten getrocknet und sofort nach eben eingetretener Gewichtsconstanz analysirt. Es erwies sich als ein saures Chlorid von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{HBr}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HCl} + 4 \text{H}_2\text{O}$, also von analoger Zusammensetzung wie das Salz aus Tribromanilin.

Ber. Cl 14.33. Gef. Cl 14.33.

Das Salz war anfangs rein weiss gefärbt, also reines Chlorid, liess aber den Beginn der Atomwanderung schon nach sehr kurzer Zeit wahrnehmen, denn es wurde immer intensiver gelb. Doch ging diese Atomwanderung im festen Zustande bedeutend langsamer vor sich, als bei dem Tribrombenzolsalz.

Zu Umlagerungsversuchen in wässriger Lösung wurde auch hier, anstatt des schwer rein zu erhaltenden Chlorids, aus dem durch Diazotirung von Tribrom-*m*-toluidinsulfat in alkoholischer Lösung erhaltenen sauren Diazoniumsulfat durch Zusatz von Chlorbaryum eine wässrige Lösung des sauren Diazoniumchlorids von bestimmtem Gehalt dargestellt. In wässriger Lösung ist das Tribrom-*m*-toluoldiazoniumchlorid noch haltbarer als das Tribrombenzolsalz. Die $\frac{1}{32}$ -norm. Lösung wurde im siedenden Wasserbade (also etwas unter 100°) $\frac{1}{4}$ Std. lang erhitzt; das danach ausgefällte Halogensilber bestand aus 25.5 pCt. Bromsilber und 74.5 pCt. Chlorsilber.

Es waren also beim Tribromtoluolsalz 25.5 pCt. Chlor in den Kern gewandert. Die Atomwanderung geht demnach viel langsamer vor sich als bei dem Tribrombenzolsalz, bei welchem unter gleichen Bedingungen 52 pCt. Chlor in den Kern gewandert waren.

Der Einfluss der Zahl der Chlorionen auf die Umlagerung wurde am Tribromdiazoniumchlorid in wässriger Lösung studirt, da die Zahl der Chlorionen am einfachsten durch Zusatz wässriger Lösungen von Chloriden zu vermehren war. Für jeden Versuch wurde eine $\frac{1}{32}$ -normale Lösung aus dem Diazoniumsulfat durch Umsetzen mit Chlorbaryum, wie schon oben beschrieben worden ist, dargestellt. Nach Absitzen des Baryumsulfats wurden bestimmte Volumina der

bei mittlerer Temperatur unveränderlichen Lösung in siedendes Wasser getaucht und nach $\frac{1}{4}$ Stunde in bekannter Weise analysirt, wobei das ausgefällte Halogensilber zur Entfernung von in Wasser unlöslichen Zersetzungsproducten (Halogenbenzolen) vorher mit Alkohol und Aether ausgewaschen werden musste.

1. Versuch: $\frac{1}{32}$ -molekulare Lösung von $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$, HCl ergab nach $\frac{1}{4}$ Stunde 52 pCt. Bromsilber und 48 pCt. Chlorsilber. Es waren also im System $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$, HCl , in welchem auf 1 Diazoniumion 2 Chlorionen kommen, 52 pCt. Chlor in den Kern gewandert.

2. Versuch: $\frac{1}{32}$ -molekulare Lösung von $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$, HCl + 2BaCl_2 ergab unter gleichen Bedingungen nach Abzug des überschüssigen, aus dem Baryumchlorid stammenden Chlors 56 pCt. Bromsilber und 44 pCt. Chlorsilber. In diesem System, in welchem auf 1 Diazoniumion 6 Chlorionen kommen, waren also unter gleichen Bedingungen 56 pCt. Chlor in den Kern gewandert. Der Ueberschuss von Chlorionen wirkte also etwas beschleunigend auf die Atomwanderung, jedoch so unerheblich, dass der Mehrbetrag von rund 4 pCt. vielleicht nur durch den etwas grösseren Dissociationsrückgang veranlasst sein könnte, den das Diazoniumchlorid durch das Baryumchlorid erfahren haben wird.

Der Einfluss der Wasserstoffionen wurde durch die folgenden beiden Versuche ermittelt.

3. Versuch: $\frac{1}{32}$ -molekulare Lösung von $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$ + 4HCl ergab unter gleichen Bedingungen (nach Abzug des überschüssigen, aus der Salzsäure stammenden Chlors) 38 pCt. Chlorsilber und 62 pCt. Bromsilber. Im System 1 Diazoniumion + 5 Chlorionen + 4 Wasserstoffionen waren also 62 pCt. Chlor in den Kern gewandert. Dieser Versuch zeigt also im Vergleich mit Versuch 2, dass die Wasserstoffionen stärker beschleunigend auf die Umlagerung wirken als die Halogenionen.

Beim 4. Versuch wurde umgekehrt die Zahl der Wasserstoffionen vermindert, indem der Versuchsflüssigkeit 1 ($\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$ + HCl) noch 1 Mol.-Gew. Natriumacetat hinzugefügt und dadurch eine $\frac{1}{32}$ -molekulare Lösung ($\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$ + NaCl + HAc) erzeugt wurde. Diese Lösung ergab nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Erhitzen im siedenden Wasserbad 37.9 pCt. Bromsilber und 62.1 pCt. Chlorsilber. Es waren also nur rund 38 pCt. Chlor (gegen 52 pCt. bei Abwesenheit von Natriumacetat) in den Kern gewandert. Bei gleichbleibender Zahl der Chlorionen, aber Verminderung der Zahl der Wasserstoffionen durch die gebildete Essigsäure ist also die Geschwindigkeit der Atomwanderung erheblich vermindert worden.

Tribrombenzoldiazoniumchlorid in methylalkoholischer Lösung zeigt nach den obigen Versuchen im Gegensatze zu der sehr bestän-

digen wässrigen und der sehr rasch veränderlichen äthylalkoholischen Lösung eine mittlere, dem genaueren Studium besonders günstige Umlagerungsgeschwindigkeit. Deshalb wurde der Einfluss der Temperatur und Verdünnung, sowie die Constanten der Reactionsgeschwindigkeit in diesem Systeme ermittelt. Das ursprüngliche Salz wurde stets auf Gehalt an Bromid untersucht und die nur in einem Falle vorhandene kleine Menge (0.4 pCt. Bromid) von vornherein in Abzug gebracht. Der methylalkoholischen Lösung wurden nach bestimmten Zeiten bestimmte Volumina entnommen und in bekannter Weise das Verhältnis der Chlorionen zu den Bromionen bestimmt.

Einfluss der Verdünnung: Tribromdiazoniumchlorid in Methylalkohol bei 0° in $\frac{1}{32}$ -, $\frac{1}{64}$ - und $\frac{1}{128}$ -normalen Lösungen.

1. $v = 32$. Das ausgefällte Halogensilber bestand nach
 - 1 Std. aus 11.4 pCt. AgBr und 88.6 pCt. AgCl
 - 3 Stdn. » 28.2 » » » 71.8 » »
 - 5 » » 43.6 » » » 56.4 » »
2. $v = 64$. Das ausgefällte Halogensilber bestand nach
 - 1 Std. aus 6.4 pCt. AgBr und 93.6 pCt. AgCl
 - 2 Stdn. » 10.4 » » » 89.6 » »
 - 4 » » 16.7 » » » 83.3 » »
 - 5 » » 21.7 » » » 78.3 » »
3. $v = 128$. Das ausgefällte Halogensilber bestand nach
 - 1 Std. aus 3.2 pCt. AgBr und 96.8 pCt. AgCl
 - 5 Stdn. » 12.2 » » » 87.8 » »

Danach ergibt sich die folgende Tabelle:

Zeit in Stdn.	Procente des gebildeten Bromids bei		
	$v = 32$	$v = 64$	$v = 128$
1	11.4	6.4	3.2
2	19.4	10.4	—
3	28.2	—	—
4	—	16.7	—
5	43.7	21.6	12.2

Wie man sieht, verhalten sich die umgelagerten Mengen des Salzes annähernd umgekehrt proportional der Verdünnung.

Einfluss der Temperatur:

$\frac{1}{32}$ -normale Lösung von Tribromdiazoniumchlorid in Methylalkohol.

1. Bei 0°: Das ausgefällte Halogensilber bestand nach
 - 1 Std. aus 11.4 pCt. AgBr und 88.6 pCt. AgCl
 - 3 Stdn. » 28.2 » » » 71.8 » »
 - 5 » » 43.6 » » » 56.4 » »
2. Bei +4°: Das ausgefällte Halogensilber bestand nach
 - 1 Std. aus 23.4 pCt. AgBr und 76.6 pCt. AgCl

3. Bei + 8°: Das ausgefällte Halogensilber bestand nach
 $\frac{1}{2}$ Std. aus 22.8 pCt. AgBr und 77.7 pCt. AgCl
 1 » » 32.7 » » » 67.3 » »
 $1\frac{1}{2}$ Stdn. » 41.4 » » » 58.6 » »
 18 » » 88.0 » » » 12.0 » »
4. Bei + 10°: Das ausgefällte Halogensilber bestand nach
 $\frac{1}{2}$ Std. aus 34.5 pCt. AgBr und 65.5 pCt. AgCl
 1 » » 45.7 » » » 54.3 » »
 4 Stdn. » 87.8 » » » 12.2 » »

Man sieht also beispielsweise: Unter gleichen Bedingungen sind nach einer Stunde bei 0° 11.4 pCt. des Salzes umgelagert, bei 4° mehr als die doppelte Menge, 23 pCt., bei 8° rund die dreifache, 33 pCt., und bei 10° rund die vierfache Menge, 46 pCt. Ebenso sind bei 8° nach 18 Stunden 88 pCt., bei 10° aber schon nach 4 Stunden etwa dieselbe Menge des Salzes umgelagert worden. Wesentlich höher als 10° konnte die Temperatur nicht gesteigert werden, weil sich dann bereits das Diazoniumsalz ziemlich stark unter Bildung von Halogenbenzolen zersetzte.

Constanten der Reaktionsgeschwindigkeit.

Aus den Procentzahlen des in methylalkoholischer Lösung umgewandelten Tribromdiazoniumchlorids ergibt sich, wenigstens bei 0°, eine Constante nach der Gleichung I. Ordnung:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x},$$

wobei a die ursprüngliche, in Grammen pro Liter ausgedrückte Menge (also die des Chlorids), x die nach der Zeit t (in Minuten) umgewandelte Menge (also die des entstandenen Bromids) bedeutet.

1. Versuchsreihe bei 0°.

t	x	a - x	$\log \frac{a}{a-x}$	k
60	1.728	13.46	0.05251	0.00087
180	4.290	10.90	0.14413	0.00080
300	6.620	8.57	0.24858	0.00083

2. Versuchsreihe bei 4°.

60	3.357	11.63	0.11598	0.00193
----	-------	-------	---------	---------

3. Versuchsreihe bei 8°.

30	3.387	11.80	0.10968	0.00365
60	4.971	10.22	0.17211	0.00287
90	6.282	8.91	0.28168	0.00257

4. Versuchsreihe bei 10°.

30	5.245	9.94	0.18417	0.00613
60	6.940	8.25	0.26511	0.00442
240	13.332	1.86	0.91205	0.00382

Von diesen Versuchsreihen ist die erste, bei tiefster Temperatur ausgeführte die normale und damit die wichtigste. Sie zeigt unzweideutig, dass, da der k -Werth constant bleibt, der Process monomolekular ist. Je höher die Temperatur steigt, um so grösser wird, wie zu erwarten, auch die Geschwindigkeit; aber die Constante sinkt innerhalb der einzelnen Versuchsreihen mit der Zeit immer stärker, was jedenfalls auf den Einfluss von Nebenreactionen (Zersetzung des Salzes durch den Methylalkohol) zurückzuführen ist.

Pentabromdiazoniumsalze und deren Umlagerung.

Pentabromanilin wurde durch Bromiren von 3,5-Dibromanilin in Eisessig-Lösung sofort fast rein erhalten. Es wird am besten aus einem Gemisch von 1 Vol. Alkohol mit 2 Vol. Toluol umkrystallisirt und schmilzt bei 225° .

Die Diazotirung ist ungemein schwierig und gelingt nur bei starkem Ueberschuss von Säuren mit sehr kleinen Mengen der Base. Festes Pentabromanilinsulfat reagirt in der Kälte auch bei Anwesenheit von Alkohol kaum mit Stickstofftrioxyd; bei gelindem Erwärmen entsteht Pentabrombenzol. Zur Diazotirung in der Kälte ist ein grosser Ueberschuss von Schwefelsäure nöthig, da sich das Salz sonst bei Abkühlung wieder ausscheidet; dieser Ueberschuss ist aber wieder der Ausfällung des festen Diazoniumsulfats hinderlich. Wir verfahren folgendermaassen: Pentabromanilin wurde unter Erwärmen in nur soviel concentrirter Schwefelsäure gelöst, dass das Salz bei späterer Abkühlung gerade noch in Lösung blieb, darauf wurde absoluter Alkohol, und sodann bei etwa $+5^{\circ}$ Amylnitrit hinzugefügt. Bei Verwendung kleiner Mengen Pentabromanilin wird Alles diazotirt, da diese Lösung bei Zusatz von Wasser, ohne Pentabromanilin abzuschneiden, klar bleibt. Doch konnten wir trotz zahlreicher Versuche das feste Diazoniumsulfat nur in sehr geringen Mengen durch Zusatz von Aether zu der alkoholischen Lösung isoliren. Wie die übrigen halogenisirten Diazoniumsalze, so zersetzt sich auch das Pentabromsalz in wässriger Lösung nur sehr langsam; um so empfindlicher ist es gegen Alkohol. So wurde zugleich als Beweis, dass die Lösung ein Diazoniumsalz enthielt, durch Erwärmen mit Alkohol Pentabrombenzol gewonnen. Letzteres soll nach den Literatur-Angaben bei 260° schmelzen; das von uns wiederholt dargestellte Product wurde öfters aus Alkohol und Benzol umkrystallisirt, auch zur Entfernung etwa vorhandenen Perbromphenols mit Natronlauge gewaschen, schmolz aber stets ziemlich scharf bei 158° . Es liess sich unter sehr geringer Zersetzung sublimiren, behielt aber auch so denselben Schmelzpunkt bei. Wegen der grossen Differenz zwischen dem von mir gefundenen Schmelzpunkt und dem in der Literatur

angeführten, wurde das Product analysirt. Es erwies sich darnach als reines Pentabrombenzol.

C_6HBr_5 . Ber. C 15.22, H 0.21, Br 84.56.
Gef. » 15.35, » 0.64, » 84.18, 84.62.

Ein Versuch, bei welchem Stickstofftrioxyd direct in die kochende alkoholische Lösung von Pentabromanilin eingeleitet wurde, lieferte dasselbe Pentabrombenzol vom Schmp. 158°. Auffallender Weise bekommt man aber auch bei Nichtvorhandensein von Alkohol aus wässriger Lösung von Pentabromdiazoniumsulfat nicht Pentabromphenol, wie man nach der bekannten Zersetzung von Diazoniumsalzen in wässriger Lösung erwarten sollte, sondern auch in diesem Falle nur Pentabrombenzol, während ein Theil des Salzes sich unter Bildung harzähnlicher Producte zersetzt.

Zur Darstellung von Pentabromdiazoniumnitrat wurde Pentabromanilin unter Erwärmen in etwas mehr als der berechneten Menge 100-procentiger Salpetersäure gelöst, darauf Alkohol und dann bei etwa 35° Amylnitrit hinzugefügt. Hierbei fiel das Diazoniumnitrat in Form kleiner Blätter aus; es ist fast unlöslich in Wasser und Alkohol, verpufft beim Erhitzen und bildet mit alkalischem β -Naphthol einen orangerotheren Azofarbstoff.

Reines Pentabromdiazoniumchlorid war nicht zu erhalten. Pentabromanilin wurde in ätherischer Lösung durch Salzsäuregas als salzsaures Salz gefällt; alsdann wurde Amylnitrit zugegeben und längere Zeit umgeschüttelt; doch war das Salz nicht weiss, wie alle Diazoniumchloride, sondern mehr oder minder gelb, was bereits auf eine partielle Umlagerung in ein Diazoniumbromid hindeutete. Versucht man, zur Vermeidung der Umlagerung bei tieferer Temperatur, z. B. bei 0°, zu diazotiren, so wird das Pentabromanilinsalz kaum angegriffen.

Versuche zur Gewinnung des Diazoniumbromids lieferten stets sogleich

Pentabromdiazoniumtribromid, $C_6Br_5 \cdot N_2 \cdot Br_3$.

Etwa 1 g Pentabromanilin wurde in Aether gelöst, Bromwasserstoffgas eingeleitet und Amylnitrit bei etwa + 15° zugegeben. Hierdurch löst sich das Salz zuerst vollständig auf; nach einiger Zeit fiel das Perbromid als gelber, krystallinischer Körper aus. Dasselbe wurde abfiltrirt und mit Aether gewaschen; es ist in Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich. Beim Erhitzen explodirt es gegen 170°, aber nicht sehr heftig. Die Analyse kennzeichnete es als Perbromid.

$C_6Br_5N_2Br_3$. Ber. N 3.78, Br 86.48.
Gef. » 3.44, » 86.71.

Die drei am Pentabromdiazonium gebundenen Bromatome werden durch Ammoniak fast glatt abgespalten. Denn es wurde nach dem Behandeln des Tribromids mit wässrigem Ammoniak durch Titration mit Silbernitrat gefunden:

Ber. für 3 At.: Br 32.4. Gef.: Br 32.7, 31.4, 31.9, 31.7.

Gleichzeitig wurde eine sehr kleine Menge Hexabrombenzol, als Hauptproduct aber eine gegen 155° sich zersetzende Substanz gebildet, die der Analyse zu Folge im Wesentlichen Pentabromdiazobenzolimid, $C_6Br_5.N_3$, war, aber nicht ganz rein erhalten wurde.

Durch Kochen mit Alkohol lieferte das Perbromid als Hauptproduct nicht Pentabrombenzol, sondern ein über 310° schmelzendes Product: es war zu Folge der Brombestimmung Hexabrombenzol.

C_6Br_6 . Ber. Br 86.95. Gef. Br 86.60.

Auch durch langsames Erhitzen des Perbromids wurde Hexabrombenzol gebildet.

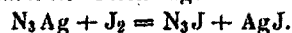
Die Atomwanderung zwischen Chlor und Brom im Pentabromdiazoniumchlorid liess sich folgendermassen nachweisen:

Salzsaures Pentabromanilin wurde in ätherischer Suspension nach obiger Angabe diazotirt. Das so erhaltene Salz wurde dann in absolutem Alkohol suspendirt, Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, dann zwei oder drei Tage lang stehen gelassen und endlich durch Kochen der Lösung zersetzt. Als Endproduct ergab sich nicht Pentachlorbenzol vom Schmp. 85°, sondern Trichlorbrombenzol¹⁾ vom Schmp. 119°.

74. A. Hantzsch: Ueber den Jodstickstoff N_3J .

(Eingegangen am 10. Februar.)

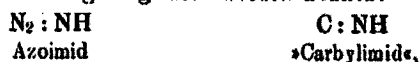
Dieser neue Jodstickstoff, der gelegentlich einer vorläufig erfolglosen und daher nicht genauer anzugebenden Versuchsreihe entdeckt wurde, und Triazojodid genannt werde, entsteht aus Stickstoffsilber und Jod nach der einfachen Gleichung:



Den bisher bekannten Jodstickstoffen, die bekanntlich Jodsubstitutionsproducte des Ammoniaks sind, ähnelt er nur hinsichtlich seiner Unbeständigkeit und Explosibilität, worin er sie sogar noch übertrifft; in allen anderen Punkten weicht er von ihnen wesentlich ab. Man kann ihn hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften am ehesten dem Jodcyan vergleichen. Eine gewisse Aehnlichkeit beider Ver-

¹⁾ Langor, Ann. d. Chem. 215, 119.

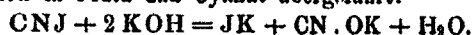
bindungen, N_3J und CNJ , war auch deshalb geradezu zu erwarten, weil schon die zugehörigen Wasserstoffverbindungen N_3H und CNH nicht nur formell analog aufgefasst werden können:



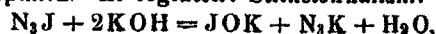
sondern auch in Form ihrer Salze und ihrer Ionen (N_3 und CN) vielfach einander ähnlich sind.

Gleich dem Cyanjodid ist das Triazojodid nicht von dunkler, jodähnlicher Farbe, wie die bisher bekannten Jodstickstoffe, sondern schwach gelblich, in ganz reinem Zustande vielleicht farblos. Gleich dem Cyanjodid und wieder im Gegensatz zu den jodirten Ammoniakten ist das Triazojodid nicht nur in den meisten organischen Flüssigkeiten, sondern auch in Wasser löslich; es ist endlich auch nicht geruchlos, sondern von äusserst stechendem, an den des Jodecyans erinnerndem Geruch.

Abweichend vom Cyanjodid verhält sich dagegen das Triazojodid in chemischer Hinsicht bei der Spaltung. Jodecyan wird bekanntlich durch Alkalien in Jodid und Cyanat übergeführt:



Dagegen entsteht aus Triazojodid nicht das bei gleichem Reactionsverlauf neben Jodmetall zu erwartende »Triazohydrat« $N_3 \cdot OH$, bezw. dessen Salze, sondern das Triazojodid wird gewissermassen umgekehrt gespalten. Es regenerirt Stickstoffkalium:

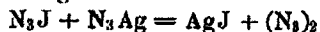


wobei natürlich das primär entstehende Hypojodit weiterhin in Jodid und Jodat zerfällt:



Auffallend ist also, dass die Gruppe N_3 mehr Abneigung gegen die Aufnahme des Hydroxyls besitzt, als das Jod.

Versuche, die schon mehrfach darzustellen versuchte allotrope Modification des Stickstoffs $N_6 = (N_3)_2$ entweder durch spontanen Zerfall des Triazojodids oder durch Wechselwirkung desselben mit Stickstoffsilber nach der Gleichung



zu erhalten, waren völlig erfolglos und seien deshalb im experimentellen Theile garnicht erwähnt.

Experimentelles.

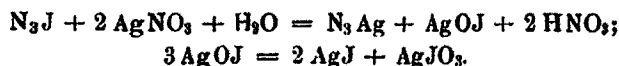
Stickstoffkalium und Jod wirken nicht auf einander ein; Stickstoffsilber und Jod in wässriger Suspension nur sehr langsam. Wenn man dagegen das Jod in Lösung, besonders in ätherischer oder benzolischer, anwendet, so wird diese Lösung beim Schütteln mit dem im Wasser suspendirten Stickstoffsilber rasch entfärbt und aus dem

weissen Stickstoffsilber gelbes Jodsilber gebildet, wobei bei niedriger Temperatur Stickstoff nicht oder nur in Spuren entwickelt wird. Dennoch muss man wegen der Zersetzlichkeit des gebildeten Triazojodids sehr rasch und bei möglichst tiefer Temperatur arbeiten, namentlich auch nicht die nach obiger Gleichung auf 1 Mol. Stickstoffsilber berechneten 2 Atome Jod, sondern zweckmässig nur wenig mehr als 1 Atom anwenden, da sich das vom Jodsilber umhüllte Stickstoffsilber nur noch langsam mit Jod umsetzt.

Zur Darstellung des festen Triazojodids digerirt man eine ätherische Jodlösung mit einer wässrigen Suspension von Stickstoffsilber folgendermaassen: Etwa 2 g frisch bereitetes, feuchtes Stickstoffsilber, aus einer bekannten Menge von Stickstoffnatrium durch Fällen mit Silbernitrat erhalten, wird mit so viel Wasser überschichtet, dass das Letztere, wenn man das Kölbchen neigt, bis der Hals wagrecht liegt, eben bis zum Halse steht; man kühlt auf 0° ab, fügt eine auf 0° gekühlte Lösung von 1.4—1.5 g Jod in Aether hinzu und schüttelt heftig durch. Nach $\frac{1}{2}$ —1 Minute ist die ätherische Lösung rein gelb, also frei von Jod. Zur Isolirung des in ihr gelösten Triazojodids muss möglichst rasch und bei möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit gearbeitet werden; denn lässt man die ätherische Lösung (vor Allem in Berührung mit den Silbersalzen) stehen, so entwickelt sie selbst unter 0° schon nach wenigen Minuten lebhaft Stickstoff. Es ist deshalb auch nicht angebracht, die Schichten im Scheidetrichter zu trennen. Man decantire vielmehr die ätherische Schicht direct aus dem Kölbchen durch ein trocknes Faltenfilter bei möglichst niedriger Temperatur in ein kleines, mit geflühtem Natriumsulfat beschicktes Kölbchen, lasse im Kältegemisch etwa 5 Minuten stehen, giesse dann in ein flaches Schälchen und blase, gleichfalls bei Anwesenheit von etwas Natriumsulfat, die Hauptmenge des Aethers möglichst rasch durch einen gut getrockneten Luftstrom ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird in ein noch kleineres Schälchen übergossen, der Aether in gleicher Weise bis zur beginnenden Ausscheidung des festen Triazojodids entfernt und dann im Kältegemisch, zweckmässiger aber bei starker Winterkälte in das Freie gebracht. Ist der Aether im Exsiccator abgedunstet, so übergiesst man die trockne Substanz mit etwas leicht flüchtigem Petroläther, wäscht sie damit und kann sie bisweilen, ohne dass sie explodirt, unter 0° mit einem Platinspatel ablösen und vorsichtig auf Filtrirpapier trocknen. Die Ausbeute aus 2 g Stickstoffsilber beträgt ungefähr 0.2 g. Arbeitet man mit kleineren Mengen und in Folge dessen rasch, so ist das Triazojodid nur schwach gelblich gefärbt; bei der Darstellung etwas grösserer Mengen, d. i. einiger Zehntelgramme, ist die Substanz durch etwas freies Jod gefärbt und besitzt dann etwa die Farbe des rothen Blutlaugensalzes. Aber auch so ereignete

es sich, nachdem zwei Versuche geglückt waren, bei einem dritten Versuch unter anscheinend ganz gleichen Bedingungen, dass das in Glasschälchen ausgeschiedene Triazojodid beim blossen Abheben des Exsiccatordeckels ohne jede directe Berührung so heftig explodirte, dass der untere Theil des Exsiccators völlig zertrümmert wurde. Da das Triazojodid ausserdem beim Berühren mit dem Glasstabe selbst unter Petroläther häufig und beim Streichen auf die Thonplatte regelmässig explodirte, so waren weitere Reinigungsversuche erfolglos; nur durch Waschen mit Petroläther konnte adhärirtendes Jod zum Theil entfernt werden. Zwei Analysen der in angegebener Weise erhaltenen Substanz zeigten, nach der unten beschriebenen Methode ausgeführt, dass sie noch etwas Aether zurückgehalten hatte, da sie nur einige 80 (statt 100) pCt. der berechneten Jodmenge ergab; ferner, dass sie auch bereits etwas zersetzt war, da entsprechend der rothen Farbe, der Stickstoffgehalt noch um einige Procente tiefer lag, als dem gefundenen Jodgehalte entsprach.

Dass die fragliche Substanz wirklich der Formel N_3J entspricht, konnte nur indirect, jedoch mit genügender Schärfe, nämlich durch Bestimmung des Verhältnisses zwischen Jod und Stickstoff in der frisch bereiteten wässrigen Lösung, bewiesen werden. Eine solche bereitet man sich ähnlich der obigen Vorschrift, jedoch durch Schütteln des Stickstoffsilbers nicht mit einer ätherischen, sondern mit einer benzolischen Jodlösung. Denn da sich Triazojodid in Aether äusserst leicht, in Benzol aber nur wenig löst, geht bei Anwendung einer benzolischen Jodlösung weit mehr in die wässrige Schicht. Man schüttelt demgemäss die Lösung von reichlich 1 At.-Gew. Jod in Benzol mit 1 Mol.-Gew. Stickstoffsilber in wässriger Suspension bei etwa $+5^\circ$, wobei etwas langsamer als bei Anwendung von Aether, d. i. in etwa 5 Minuten, das Ende der Reaction durch Entfärbung angezeigt wird. Zieht man nun die wässrige Schicht im gekühlten Scheidetrichter ab und filtrirt, so erhält man eine im frischen Zustande gelbliche, stechend riechende, gegen Lakmus und Stärkelösung indifferente Lösung, die durch Aetherextraction den oben beschriebenen festen Jodstickstoff zu isoliren gestattet. Wird diese Flüssigkeit bei 0° sofort mit überschüssigem Silbernitrat versetzt, so ergibt sie eine starke gelbe Fällung, die aus Stickstoffsilber und, statt des primär zu erwartenden Silberhypoiodits, aus einem Gemisch von 2 Mol.-Gew. Jodsilber mit 1 Mol.-Gew. Silberjodat besteht:



Dass dieser Niederschlag von vornherein so zusammengesetzt ist, geht daraus hervor, dass beim Behandeln mit Ammoniak Stickstoffsilber und Silberjodat in Lösung gehen, während Silberjodid zurückbleibt.

Zur Analyse wurde die gesammte Fällung sammt der ursprünglichen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, die rasch übergehende Stickstoffwasserstoffsäure in vorgelegter $\frac{1}{10}$ -norm. Silberlösung als Stickstoffsilber wieder niedergeschlagen und dessen Menge durch Rücktitration des unveränderten Silbernitrate bestimmt — eine Methode, die zu Folge verschiedener Vorversuche mit bekannten Mengen von Stickstoffwasserstoffsäure bzw. Stickstoffsilber nur Fehler von einigen Zehntelprocenten ergibt. Dem erkalteten, im Destillirkolben verbliebenen Gemisch wurde Jodkalium zugesetzt, worauf nach einigem Schütteln (um das z. Th. ungelöst gebliebene Silberjodat total reagieren zu lassen) das quantitativ gebildete Jod mit Thiosulfat titirt wurde. Obgleich das freie Jod thatsächlich aus Jodsäure durch Wechselwirkung mit Jodwasserstoff entstanden ist, kann man dasselbe doch nach der obigen Gleichung auf unterjodige Säure umrechnen und daraus das Verhältniss zwischen N_3Ag und $AgOJ$ bestimmen. So wurden bei zwei unabhängig von einander bereiteten Fällungen fast genau äquimoleculare Mengen N_3Ag und $AgOJ$ gefunden, nämlich

1. auf 1 Mol. AgN_3 0.97 Mol. $AgOJ$,
2. „ 1 „ „ 1.01 „ „ .

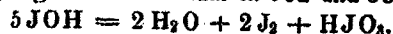
In der ursprünglichen wässrigen Lösung sind daher auf 3 Atome Stickstoff 1 Atom Jod vorhanden; sie enthält also, da sie neutral reagirt und von elementarem Jod frei ist, nur die Verbindung N_3J .

Von den Eigenschaften des Triazojodids ist ausser der bereits geschilderten enormen Explosibilität noch sein Verhalten gegen Lösungsmittel hervorzuheben. Es wird von Wasser ziemlich leicht, etwa wie Cyanjodid, zu einer im frischen Zustande gegen Lakmus und Stärkelösung unempfindlichen Flüssigkeit gelöst; ähnlich wird es auch von Benzol und Chloroform, etwas weniger von Ligroin, leichter von Alkohol aufgenommen. In Aether ist es überaus leicht löslich, sodass es auch aus concentrirter Lösung nicht durch Petroläther fällbar ist. Allen diesen Lösungen ist der äusserst stechende Geruch und die langsame freiwillige Zersetzung, selbst bei 0°, gemeinsam; namentlich die wässrige Lösung ist besonders zersetzlich.

Die Zersetzung des Triazojodids im festen Zustande sowie in wasserfreien Lösungsmitteln liefert einfach Stickstoff und Jod. So bleiben bei der freiwilligen langsamen Zersetzung desselben beim Verdunsten der benzolischen und auch ätherischen Lösung beträchtliche Mengen von Jod zurück, und beim Erhitzen der Lösungen entwickelt sich unter Abscheidung von Jod Stickstoff. Bei Gegenwart von Wasser tritt ausserdem, und zwar weitaus überwiegend, folgende Spaltung ein:



wobei die unterjodige Säure secundär in Jod und Jodsäure übergeht:



Dementsprechend findet man nach Erhitzen der wässrigen Lösung (und auch der ätherischen) bei der Behandlung mit Wasserdampf im Destillate Stickstoffwasserstoffsäure und Jod, im Rückstande Jodsäure. Dass diese letztere Zersetzung des Triazojodids in wässriger Lösung in höherem Maasse stattfindet als die glatte Spaltung in Jod und Stickstoff, geht daraus hervor, dass unter diesen Bedingungen stets mehr als die Hälfte der berechneten Menge an Stickstoffwasserstoffsäure (einmal 55 pCt., ein zweites Mal 62 pCt.) nach der oben beschriebenen Methode gefunden wurde.

Für die Ausführung dieser Versuche sage ich Hrn. Dr. M. Schumann meinen besten Dank.

75. M. Schumann: Zur Kenntniss des Diazotirungsprocesses und der salpetrigen Säure.

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

(Eingegangen am 10. Februar.)

Anschliessend an eine kürzlich in Gemeinschaft mit A. Hantzsch veröffentlichte Mittheilung: »Zur Kenntniss des Diazotirungsprocesses«¹⁾, habe ich mittels der damals nur angedeuteten elektrischen Methode (Leitfähigkeitsbestimmungen) versucht, die Reaktionsgeschwindigkeit des genannten Processes zu messen. Entsprechend der Reaktionsgleichung $R \cdot NH_2 \cdot Cl + HNO_2 \longrightarrow R \cdot N_2Cl + 2H_2O$ war nämlich wegen des Ueberganges des sauren Systems (bestehend aus Anilinchlorhydrat und salpetriger Säure) in ein neutrales (Diazoniumchlorid) ein bedeutender Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit zu erwarten, und damit die Möglichkeit gegeben, mittels einer neuen Methode die früher mitgetheilten Resultate der colorimetrischen Messungen zu controlliren und zu erweitern. Es war früher nicht gelungen, die ersten Phasen des Processes zu verfolgen, weil die Messungen mit der betreffenden colorimetrischen Methode (Bestimmung der noch vorhandenen salpetrigen Säure nach Trommsdorf) zu viel Zeit beanspruchten. Dagegen kann man Einstellungen mit Telephon auf der Wheatstone'schen Brücke fast auf die Secunde genau machen und dadurch trotz der sehr grossen Reaktionsgeschwindigkeit die Zeitfehler viel mehr einschränken. Die nächstliegende Aufgabe war, die relative Reaktionsgeschwindigkeit bei Diazotirung verschiedener Amine nach der elektrischen Methode zu vergleichen; da nämlich die substituirten Anilinchlorhydrate eine Affinitätsconstante von annähernd der gleichen Grössenordnung haben (wenn man von einigen stark negativ substituirten absieht) und die in der Reaction entstehenden Diazoniumsalze fast genau die gleiche Leitfähigkeit²⁾ zeigen, so wird die Gesamt-

¹⁾ Diese Berichte 82, 1691. ²⁾ Hantzsch, diese Berichte 28, 1739.

leitfähigkeit des im Sinne der Pfeilrichtung reagirenden Systems: $R \cdot NH_3 \cdot Cl + HNO_2 \rightarrow R \cdot N_2 \cdot Cl + 2H_2O$ nur unwesentlich von dem Radical des Aniliniumsalzes abhängen, und somit wird auch der Rückgang der Leitfähigkeit im Verlaufe des Processes bei Anwendung verschiedener Aniliniumsalze annähernd der gleiche sein. Das Experiment bestätigte diese Annahme vollauf, und es konnte der früher aufgestellte Satz bestätigt werden, »dass sich alle aromatischen Amine merklich gleich schnell diazotiren«.

Schwieriger gestaltete sich die Frage nach der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit und der Geschwindigkeitsconstanten. Bei den früher mitgetheilten colorimetrischen Messungen konnte die Hydrolyse des Anilinsalzes und die Dissociation der salpetrigen Säure durch überschüssige Salzsäure aufgehoben werden; man hatte somit einen reinen Process zweiter Ordnung und konnte die Geschwindigkeitsconstante nach der Gleichung $C = \frac{x}{a(a-x)t}$ berechnen. Für die Leitfähigkeitsbestimmungen war überschüssige Salzsäure störend; denn es würde der Abfall der Leitfähigkeit bei zurückgedrängter Hydrolyse des Chlorhydrats und Dissociation der salpetrigen Säure nicht mehr deutlich hervortreten.

Andererseits glaubte ich anfänglich, es müsse gelingen, aus den gefundenen Leitfähigkeiten in einfacher Weise die jeweilig umgesetzten Mengen zu berechnen, unter der Annahme nämlich, dass die salpetrige Säure, als sehr schwacher Elektrolyt, gegen die durch hydrolytische Spaltung auftretende Salzsäure zu vernachlässigen sei. Es wurden deshalb Messungen der Leitfähigkeit der salpetrigen Säure und Bestimmung ihrer Affinitätsconstanten nothwendig, da Angaben hierüber bisher nicht vorliegen¹⁾. Die unter besonderen Vorsichtsmaassregeln (s. u.) angestellten Messungen ergaben für die salpetrige Säure eine Affinitätsconstante $K = 0.045$; sie ist also doppelt so stark wie Ameisensäure ($K = 0.021$) und fast genau so stark wie *p*-Nitrobenzoesäure ($K = 0.040$); unter den bekannten anorganischen Säuren besitzt sie kein Analogon. Aus dieser Grösse des *K*-Werthes der salpetrigen Säure musste eine merkliche Zurückdrängung der Hydrolyse des Anilinsalzes gefolgert werden, und somit war es unmöglich,

¹⁾ Zwar liegen indirecte Messungen vor: Kioseritzky (Z. phys. Chem. 28, 421) glaubt für Quecksilbernitrit die Stickstoff-Quecksilber-Bindung nachgewiesen zu haben, und folgert daraus, dass salpetrige Säure entsprechend eine Imidverbindung ist. Diese Ansicht nun ist sicher widerlegt durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit des Quecksilbernitrits durch H. Ley und Kissel (diese Berichte 32, 1363); danach ist Quecksilbernitrit in wässriger Lösung nicht unbeträchtlich elektrolytisch dissociirt, enthält also sicher die Ionen des Sauerstoffsalzes $Hg(ONO)_2$. Ausserdem haben genannte Autoren die interessante Thatsache gefunden, dass die Quecksilbersalze vieler Säuren

die Leitfähigkeit des Systems additiv aus den Componenten zu berechnen. Eine rechnerische Verwendung der gefundenen Leitfähigkeiten wurde daher nicht versucht.

Elektrische Messungen der Diazotirungsgeschwindigkeit.

Wegen der sehr grossen Reaktionsgeschwindigkeit war hier, wie schon bei den früheren colorimetrischen Versuchen, eine hohe Verdünnung anzuwenden und rasch zu operiren. Als Versuchstemperatur eignete sich 20° am besten, annähernd die Zimmertemperatur, da so am sichersten Temperaturfehler beim Pipettiren vermieden werden konnten. Von den zu untersuchenden Aminen wurden $\frac{1}{500}$ -n. Lösungen der salzsauren Salze plus ein Mol.-Gew. Salzsäure hergestellt, dazu $\frac{1}{500}$ -n. Lösung von Natriumnitrit. Von den im Thermostaten auf 20° vorgewärmten Lösungen wurden stets je 10 ccm in das Widerstandsgefäss pipettirt. So konnte der Beginn der Reaction freilich nicht scharf fixirt werden, da das Ausfliessen der Pipette 40 Secunden dauerte; doch wurde stets vom vollendeten Ausfliessen die Zählung begonnen. Einstellungen auf der Brücke wurden anfangs von Minute zu Minute gemacht, später in grösseren Intervallen. In der folgenden Tabelle sind die bei der Diazotirung sechs verschiedener Amine beobachteten specifischen Leitfähigkeiten multiplicirt mit 10^6 aufgezeichnet; der Werth für Chlornatrium ist überall abgezogen.

System: $R \cdot NH_3Cl + HNO_2 \rightarrow RN_2Cl + 2H_2O$; Werthe von $\lambda \cdot 10^6$.

Zeit	2'	3'	4'	5'	10'	20'	30'	60'	100'	Endwerth	
<i>p</i> -Anisidin	230	223	217	212	192	172	160	143	133	102	constant
<i>p</i> -Toluidin	241	232	225	219	197	175	163	144	134	114	constant
<i>p</i> -Bromanilin	244	235	228	221	199	177	165	150	146	146	constant
Anilin	237	230	223	217	197	176	165	152	145	—	wieder ansteigend
<i>o</i> -Toluidin	231	224	218	212	194	177	170	169	—	—	wieder ansteigend
γ -Cumidin	240	230	224	217	200	179	171	164	—	—	wieder ansteigend

ihrer Leitfähigkeit nach sich ebenso ordnen, wie die betreffenden Säuren selbst, speciell dass Quecksilbernitrit ungefähr die gleiche Leitfähigkeit besitzt wie Quecksilberacetat, und sind deshalb geneigt, beiden Säuren die gleiche Constante zuzuschreiben. Wegen der Tautomerie des Quecksilbernitrits kann nun dieser Schluss nicht ohne Weiteres gezogen werden, weil möglicher Weise in wässriger Lösung ein Gleichgewichtszustand der beiden Formen $Hg(NO_2)_2 \rightleftharpoons Hg(O \cdot NO)_2$ vorliegt, von denen nur eine, $Hg(O \cdot NO)_2$, Ionen liefern und die Leitfähigkeit bedingen würde.

In dieser Tabelle sind die Amine geordnet nach der Vollständigkeit, mit der sie unter den gegebenen Bedingungen diazotirbar sind. Völlig glatt diazotirbar, d. i. ohne dass Nebenreactionen auftreten, sind von den angezogenen nur *p*-Anisidin und *p*-Toluidin. Beim Anilin, *o*-Toluidin, ψ -Cumidin wird der Abfall der Leitfähigkeit schon frühzeitig gehemmt, und zwar in allen 3 Fällen, weil die betreffenden Diazoniumsalze bei 20° schon langsam gespalten werden nach: $\text{RN}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{R.OH} + \text{HCl} + \text{N}_2$; es wird also durch diesen secundären Process die durch Diazotirung verbrauchte Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt. Unter dieser Wirkung fällt die Leitfähigkeit bis zu einem Minimum, um dann wieder bis zu derjenigen des Systems $\text{R.OH} + \text{HCl}$ anzusteigen.

Genau die gleiche Erscheinung ruft die Diazoamidobildung hervor; auch durch diese secundäre Reaction wird wiederum 1 Molekül Salzsäure in Freiheit gesetzt.

Während jedoch bei der Phenolspaltung das primäre Reactionsproduct, das Diazoniumsalz, mit der Zeit vollständig vernichtet wird, tritt bei der secundären Diazoamidobildung eine Concurrentz um das jeweilig noch vorhandene Anilinchlorhydrat ein, wodurch dieser Nebenprocess in gewissen Schranken gehalten wird und zu einem Gleichgewichtszustand führt, nachdem das Anilinsalz völlig umgesetzt ist. Das Beispiel des *p*-Bromanilins zeigt diese Verhältnisse; die Leitfähigkeit fällt bis zur 30. Minute in normaler Weise und wird nach 100 Minuten constant.

Während nun beim *p*-Bromanilin der Diazoamidkörper (nach den früheren Messungen) nur in wenigen Procenten auftritt, bildet dieser das Hauptproduct bei der Diazotirung der beiden Naphtylamine. Bereits beim Mischen ihrer Chlorhydrate mit Natriumnitrit tritt Rothfärbung ein, und nach wenigen Minuten fallen beträchtliche Mengen der Amidoazoverbindung aus.

Folgende Werthe für $\lambda \cdot 10^6$ wurden beobachtet:

	2'	3'	4'	5'	10'	30'	90'	120'
α -Naphtylamin	251	248	237	233	217	200	196	198
β -Naphtylamin	248	246	245	245	—	—	—	—

Beim α -Naphtylamin ist der Abfall der Leitfähigkeit schon von Anfang an verlangsamt, hält aber über eine Stunde an, während beim β -Naphtylamin schon nach 5 Minuten der niedrigste Punkt erreicht ist, von welchem an die Leitfähigkeit wieder steigt.

Dass beim *p*-Anisidin und *p*-Toluidin die Diazotirung wirklich vollständig verläuft, geht daraus hervor, dass der nach ca. 4 Stunden beobachtete Endwerth (der noch viele Stunden constant blieb) von

der Grössenordnung der einfach substituirten Diazoniumsalze¹⁾ ist; so findet man z. B. für *p*-Bromanilin μ_{1000} bei 20° annähernd gleich 100, während die Diazotirung von *p*-Anisidin und *p*-Toluidin die Endwerthe 102 resp. 114 ergab. Obgleich nun bei den 4 anderen, untersuchten Anilinbasen der Rückgang der Leitfähigkeit nicht bis zum theoretischen Endwerth führte, zeigen doch alle 6 Amine in den ersten Stadien eine durchgehende Gleichmässigkeit im Abfall der Leitfähigkeit und daher im Reactionsverlauf, der besser hervortritt, wenn man diese Rückgänge in Zeitabschnitten bis zur 20. Minute, da secundäre Einflüsse noch zurücktreten, zusammenstellt. Die Tabelle zeigt, dass alle untersuchten Amine annähernd den gleichen Rückgang in gleichen Zeitabschnitten erleiden.

Die auftretenden Abweichungen können nur Versuchsfehler sein, weil sie nicht mit der Zeit anwachsen, sondern gleichmässig auf die Zeitabschnitte vertheilt sind.

Abfall der Leitfähigkeiten in Einheiten von $\lambda \cdot 10^6$.

Minuten	1-2	2-4	3-4	4-5	5-10	10-20	2-10	2-20
<i>p</i> -Anisidin	11	13	6	5	20	20	38	70
<i>p</i> -Toluidin	10	16	7	6	22	22	44	66
<i>p</i> -Bromanilin	12	16	7	7	22	22	45	67
Anilin	10	14	7	6	20	21	40	61
<i>o</i> -Toluidin	10	13	6	6	18	17	37	(54)
<i>v</i> -Cumidin	10	16	7	6	17	21	40	61

Am besten stimmen die 3 ersten Amine überein, während bei den 3 letzten sich in gewissem Grade doch schon die geringe Beständigkeit der betr. Diazoniumsalze bemerklich macht. Jedenfalls ergibt sich aus den angeführten Messungen auf's Neue mit Sicherheit der Schluss, dass sich Aniliniumsalze gleich schnell diazotiren, so lange eine secundäre Störung des Processes ausgeschlossen ist. Während dieser Satz für den Fall der völlig durch überschüssige Salzsäure zurückgedrängten Hydrolyse wohl streng richtig ist, erleidet er eine Einschränkung für den Fall der Abwesenheit überschüssiger Säure dahin, dass die in Frage kommenden Basen gleich stark sein müssen. In welcher Weise die hydrolytische Dissociationsconstante (α) den Verlauf des Processes beeinflusst, erkennt man, wenn man die Reaktionsgleichung aufstellt.

Da der hydrolytisch gespaltene Antheil des Aniliumsalzes sich an der Reaction nicht betheilig²⁾, so sind, wenn man die äquivalente Anfangsconcentration von Aniliniumsalz und salpetriger Säure a , die

¹⁾ Hantzsch, diese Berichte 28, 1739.

²⁾ Hantzsch u. Schumann, diese Berichte 32, 1691.

zur Zeit t umgesetzte Menge x nennt, die wirksamen Mengen zur Zeit t :

$$\text{HNO}_2 = a - x; \text{R} \cdot \text{NH}_2\text{Cl} = (a - x)(1 - \alpha),$$

daraus folgt die Reaktionsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = (a - x)^2 (1 - \alpha) k,$$

wobei die Rückdrängung der Hydrolyse durch die salpetrige Säure nicht ausgedrückt ist. Ob jedoch die Neigung der Anilinbasen zur Diazoamidbildung allein von dem Betrage der hydrolytischen Spaltung ihrer Salze abhängt und nicht etwa auch durch constitutive Unterschiede beeinflusst wird (vielleicht bei α - und β -Naphthylamin?), bleibt dahingestellt.

Leitfähigkeit und Affinitätsconstante der salpetrigen Säure.

Grundbedingung war die Beschaffung eines einwandfreien Natriumnitrits. Käuflisches, kalifreies Natriumnitrit wurde mehrfach aus Wasser mit Alkohol und Aether fractionirt ausgefällt, bis ein Präparat erhalten wurde, welches gemäss Titration mit Permanganat 99.9-procentig, also frei von Nitrat und Carbonat war. Obgleich die Leitfähigkeit des Natriumnitrits bereits von Roczkowsky und Niementowsky gemessen wurde, erschien eine Wiederholung der Versuche doch wünschenswerth, da genannte Autoren keine Angaben über die Reinheit ihres Präparates machen. Folgende Werthe der molekularen Leitfähigkeit wurden bei 25° erhalten (die Zahlen, von den citirten Autoren erhalten, sind in Klammern beigelegt).

NaNO_2 bei 25°; spec. Leitfk. des Wassers ($1.5 \cdot 10^{-10}$) abgezogen.

v	32	64	128	256	512	1024	$\Delta_{1024-32}$
μ	(103.2)	(105.6)	(108.5)	(111.3)	(114.1)	(117.5)	(14.8)
μ	102.0	104.4	107.2	109.6	110.8	113.0	11.0
d	14.	11.	8.	6.	4.	3.	
μ_z	116	115.4	115.2	115.6	114.8	116.0	

Die Rubrik unter Δd bezeichnet nach Ostwald die Werthe $\mu_z - \mu_v$ für Neutralsalze, unter ihr stehen die aus $\mu_v + d$ gefundenen Werthe für μ_z , welche bis μ_{1024} gute Uebereinstimmung aufweisen und deren Mittel ist: $\mu_z = 115.5$. Der Werth von $\Delta_{1024-32}$ ist um wenig grösser als der für Chlornatrium; das Salz kann nur minimal hydrolytisch sein, zumal es, wie von H. Ley¹⁾ kürzlich beschrieben, in kohlen-säure-freiem Wasser gelöst, gegen empfindliche Lakmuslösung eben sichtbar alkalisch, gegen Phenolphthalein neutral reagirt.

Die Werthe von Roczkowsky und Niementowsky liegen, namentlich in den grösseren Verdünnungen, höher, und ergeben demgemäss einen grösseren Werth für $\Delta_{1024-32} = 14.3$.

¹⁾ Z. phys. Chem. 30, Heft 2.

Diese wohl sicher zu hohen Zahlen sind vielleicht auf ein nicht völlig reines Salz zurückzuführen.

Da nun für NaNO_2 gefunden wurde: $\mu_\infty = 115.5$ ergibt sich für das Anion NO_2^- : $\alpha' = 115.5 - 49 = 66.5$; hieraus für salpetrige Säure: $\mu_\infty = \alpha' + \alpha'' = 66.5 + 325 = 391.5$.

Die Leitfähigkeit der salpetrigen Säure selbst wurde bestimmt durch Messung des Systems: $\text{NaNO}_2 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{HNO}_2$. Diese Bestimmungen waren freilich nicht von $v = 32$ anfangend ausführbar, weil an den Elektroden eine rapide Oxydation der salpetrigen Säure stattfand; bei $v = 256$ war die Oxydation nur noch ganz schwach bemerklich, und bei $v = 512$ blieb die Leitfähigkeit schon längere Zeit völlig constant. Es wurden daher Messungen in der Verdünnung 512, 1024, 1536 ausgeführt, wie folgt.

Für jede Verdünnung wurden die erforderlichen Lösungen von Natriumnitrit und Salzsäure (die genau die Ostwald'schen Leitfähigkeits-Werthe ergaben) besonders hergestellt, auf 25° vorgewärmt, äquivalente Mengen in einen Glaskolben pipettirt, gemischt und sofort im Widerstandsgefäß gemessen. Nach Abzug des NaCl -Werthes wurde gefunden:

HNO_2 bei 25° ; $\mu_\infty = 391.5$				
v	μ_1	k_1	μ_2	k_2
512	151.2	0.00047	150.1	0.00046
1024	190.5	0.00045	187.5	0.00043
1536	217.0	0.00045	—	—

} $K = 0.045$

Controllversuche durch Messung des Systems: $\text{AgNO}_2 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HNO}_2$, gelangen nicht, da bei der langsamen Umsetzung eine theilweise Oxydation der salpetrigen Säure unvermeidlich war.

76. Eugen Bamberger und Adolf Hill: Directe Oxydation von Jodarylen.

(Eingeg. am 5. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Nachdem das neue, von Caro entdeckte Oxydationsmittel¹⁾ zur unmittelbaren Verwandlung des Anilins in β -Phenylhydroxylamin vortreffliche Dienste geleistet hatte²⁾, ist seine Anwendbarkeit — mit freundlicher Einwilligung des Hrn. Hofrath Caro — nach verschiedenen Richtungen im hiesigen Laboratorium studirt worden. So hat

¹⁾ Ztschr. für angew. Chem. 1898, 845.

²⁾ Diese Berichte 32, 1675.

der Eine von uns z. B. festgestellt, dass damit aliphatische Aminbasen zu den entsprechenden Oximen oxydirt werden können:



eine Reaction, bei welcher wahrscheinlich die zugehörigen β -Alkylhydroxylamine als Zwischenphasen passirt werden; auf diesem Wege lässt sich Methylamin in Formoxim, Benzylamin in (*syn*- und *anti*-) Benzaldoxim überführen. Neben den Aldoximen entstehen noch andere Oxydationsproducte, deren Untersuchung im Gange ist¹⁾.

Auch aromatischen Jodverbindungen gegenüber erwies sich das neue Mittel als ein Reagens von specifischer Wirksamkeit; im Gegensatz zu Wasserstoffsperoxyd, zu Persulfaten und anderen Oxydationsmitteln vermag es jodirte Kohlenwasserstoffe direct in die zugehörigen Jodverbindungen umzuwandeln. Der Process



vollzieht sich unter so einfachen Umständen und in quantitativ so befriedigender Weise, dass man das Jodobenzol in Zukunft wohl meist nach diesem neuen Verfahren darstellen wird. Bisher ist dasselbe bekanntlich nach Willgerodt's Vorschrift aus Jodosobenzol hergestellt worden, welches, für sich oder mit Wasser erhitzt, in Jod- und Jodo-Benzol zerfällt; zur Bereitung des erforderlichen Jodosobenzols zersetzte man das Phenyljodidchlorid mit Natronlauge.

Mit Hilfe des nämlichen Oxydationsmittels haben wir auch die drei Jodtoluole in die entsprechenden Jodtoluole übergeführt.

Jodobenzol aus Jodbenzol.

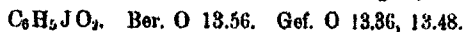
Die Oxydationslösung — aus 56 g Kaliumpersulfat, 60 g concentrirter Schwefelsäure und 90 g Eis hergestellt — enthielt, wie die Titration mit Mohr'schem Salz²⁾ erwies, in 100 ccm 2.06 g activen Sauerstoff. 13.1 g Jodbenzol zeigten sich, nachdem sie 2 $\frac{1}{2}$ Stunden mit 99 ccm dieser Flüssigkeit auf der Maschine durchgeschüttelt waren, nahezu vollständig in einen dicken, glänzenden Nadelbrei von Jodobenzol verwandelt. Das mit Wasser ausgewaschene und im Exsiccator zur Gewichtconstanz getrocknete Rohproduct enthielt 98.97% Jodobenzol, denn:

1. 0.2896 g machten soviel Jod aus Jodkalium frei, als 48.37 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfat entspricht (0.03869 g O).

¹⁾ Ueber diese Oxydation wird Mittheilung gemacht werden, wenn ihr Studium beendet ist. Aus Benzylamin scheint neben Benzaldoxim Benzhydroxamsäure zu entstehen; aus diesem Grunde soll auch das Studium der Einwirkung des neuen Reagens auf Oxime in Angriff genommen werden.

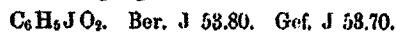
²⁾ Diese Berichte 32, 1676.

2. 0.3070 g machten soviel Jod aus Jodkalium frei, als 51.86 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfat entspricht (0.04149 g O).



Das Jodobenzol krystallisirte aus erkaltendem Wasser in weissen, seideglänzenden Nadeln, welche — in genauer Uebereinstimmung mit einem nach Willgerodt's Vorschrift¹⁾ aus Jodosobenzol hergestellten Vergleichspräparat — bei 238° verpufften.

0.1138 g Sbst.: 0.1126 g AgJ.



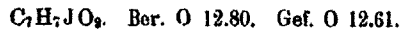
Statt der berechneten 15.15 g wurden insgesamt 13.39 g (d. h. 88.4 pCt. der Theorie) erhalten; der in der wässrigen Lösung verbleibende Antheil liess sich mittels Salzsäure in Form von Phenyljodidchlorid ausfällen.

Parajodotoluol aus Parajodtoluol.

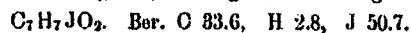
50 ccm des Reagens — in 1 ccm 0.0212 g wirksamen Sauerstoff enthaltend — wurden mit 7 g Jodtoluol und 20 ccm Aether zwei bis drei Stunden durcheinander geschüttelt; der alsdann abgeschiedene Krystallbrei war — einmal aus kochendem Wasser umkrystallisirt — rein.

Atlasglänzende, weisse, naphtalinartige Blätter, welche bei 221° verpuffen (Willgerodt²⁾ 228°).

Titration: 0.1999 g Sbst.: 31.53 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfat, 0.0252 g Sauerstoff.



0.0913 g Sbst.: 0.1130 g CO₂, 0.0241 g H₂O. — 0.099 g Sbst.: 0.0984 g AgJ.



Gef. „ 33.24, „ 2.93, „ 50.9.

Orthojodotoluol aus Orthojodtoluol.

Bereitungsweise wie vorher angegeben; Zusatz von Aether unterblieb. Auch hier war der Gefässinhalt nach zweistündigem Schütteln zum Krystallbrei erstarrt. Man berücksichtige beim Umkrystallisiren, dass *o*-Jodotoluol in Wasser sehr viel löslicher ist, wie die beiden Isomeren.

Weisse, seideglänzende, zu Warzen gruppirte Nadeln. Siedepunkt 207° (Willgerodt²⁾ 210°).

¹⁾ Diese Berichte 26, 358.

²⁾ Diese Berichte 26, 360. Auf die Differenzen im Siedepunkt, welche Willgerodt's und unsere Beobachtungen zeigen, ist kein Gewicht zu legen, da diese Constante, wie wir mehrfach feststellten, erheblich von äusseren Umständen (Kaliber des Röhrchens, Heizgeschwindigkeit u. s. w.) beeinflusst wird.

Titration: 0.1212 g Sbst.: 19.01 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfat, 0.0152 g Sauerstoff.

$C_7H_7JO_2$. Ber. O 12.80. Gef. O 12.55.

0.1097 g Sbst.: 0.1344 g CO_2 , 0.0278 g H_2O . — 0.1035 g Sbst.: 0.0972 g AgJ.

$C_7H_7JO_2$. Ber. C 33.6, H 2.8, J 50.7.

Gef. » 33.41, » 2.82, » 50.78.

Metajodotoluol aus Metajodtoluol.

Diese bisher unbekannte, dem Jodbenzol sehr ähnliche Jodoverbindung — dargestellt nach Art der Vorhergehenden — krystallisiert in weissen, glänzenden Nadeln, welche — je nach den äusseren Umständen — zwischen 214 und 221° verpuffen und in kochendem Wasser ziemlich schwierig, in kaltem sehr schwer löslich sind.

Titration: 0.3491 g Sbst.: 55.05 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfat, 0.044 g Sauerstoff.

$C_7H_7JO_2$. Ber. O 12.80. Gef. O 12.62.

0.0986 g Sbst.: 0.1220 g CO_2 , 0.0272 g H_2O . — 0.1135 g Sbst.: 0.1070 g AgJ.

$C_7H_7JO_2$. Ber. C 33.6, H 2.8, J 50.7.

Gef. » 33.74, » 2.8, » 50.87.

Erwärmt man die wässrige Lösung des Metajodotoluols mit Wasserstoffsperoxyd, so entweicht Sauerstoff unter gleichzeitiger Abscheidung einer Emulsion von *m*-Jodtoluol. Diese Art der Einwirkung der Peroxyds auf Jodverbindungen ist bereits von Willgerodt¹⁾ beim Jodbenzol beobachtet worden.

Wir beabsichtigen, noch andere organische Haloidverbindungen der Einwirkung des neuen Oxydationsmittels zu unterwerfen.

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

77. Eug. Bamberger und G. Djerdjian:

Ueber den Pyrrolaldehyd.

(Eingeg. am 5. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Die Erkenntniss, dass eine Reihe wichtiger Pflanzenstoffe, wie Nicotin, Atropin, Cocaïn und vielleicht auch Chlorophyll, Abkömmlinge des Pyrrols sind, hat diesem Körper neuerdings ein erhöhtes Interesse zugewendet und den Wunsch nach weiteren Synthesen von Abkömmlingen desselben rege gemacht. Bedauerlicher Weise fehlt bisher aber gerade diejenige Verbindung, welche als voraussichtlich wirksame Handhabe bei synthetischen Versuchen vor Allem erwünscht wäre, nämlich der Aldehyd des Pyrrols. In dem Wunsche, diese

¹⁾ Diese Berichte 26, 1311.

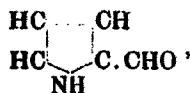
Lücke auszufüllen, wurden wir durch die Erwägung bestärkt, dass die Bekanntschaft mit dem Pyrrolaldehyd auch für die vergleichende Chemie der sechs- und fünf-gliedrigen Ringsysteme neue Aufschlüsse versprach; schien es doch mit Rücksicht auf die bekannten Eigenschaften des Benzaldehyds und Furfurols von besonderem Interesse, zu wissen, ob die Unähnlichkeit des Benzols und Pyrrols auch noch in ihren Aldehyden zu Tage treten würde.

Derartige Gesichtspunkte, zu welchen sich noch die Hoffnung gesellte, die bekannte Synthese¹⁾ des Chlorpyridins aus Pyrrolkalium und Chloroform dem Verständniss näher zu bringen, haben uns veranlasst, das Pyrrol der Reimer'schen Reaction zu unterwerfen. Obwohl die Untersuchung noch nicht über die ersten Anfänge hinausgekommen ist, müssen wir die Ergebnisse derselben schon jetzt mittheilen, da eine gemeinsame Fortsetzung der begonnenen Arbeit nicht stattfinden kann.

Der zur Bildung des Pyrrolaldehyds führende Process:

$$C_4H_5N + CHCl_3 + 3(KHO) = C_4H_4N(CHO) + 3(KCl) + 2(H_2O),$$

dessen Realisirbarkeit als neuer Beweis für die verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen dem Pyrrol und den Phenolen gelten kann, vollzieht sich sowohl bei erhöhter Temperatur, wie auch in der Kälte, wenn eine wässrige Kalilösung bei Gegenwart von Chloroform auf Pyrrol einwirkt. Der entstehende Aldehyd, durch prächtig krystallisirende Hydrazone, durch ein ziemlich schwer lösliches Oxim und eine ebenfalls schwer lösliche Natriumbisulfidverbindung charakterisirt, ist der α -Aldehyd,



denn er lässt sich durch Kaliumpermanganat in die von Schwanert entdeckte²⁾ α -Carbopyrrolsäure überführen.

Der α -Pyrrolaldehyd erinnert in seinen physikalischen Eigenschaften in keiner Weise an Benzaldehyd: er bildet zolllange, messbare, prächtig lichtbrechende Prismen, ist in Wasser schon bei ganz gelinder Wärme sehr leicht löslich und besitzt keinen Geruch; ein solcher tritt selbst beim Kochen mit Wasser, mit dessen Dampf der Aldehyd sich mässig rasch verflüchtigt, nur in kaum wahrnehmbarer Weise auf.

Ueber seine chemischen Eigenschaften können wir vorerst noch wenig berichten; doch scheint auch in dieser Beziehung eine weitgehende Aehnlichkeit mit dem Benzaldehyd nicht zu bestehen. Der Pyrrolaldehyd oxydirt sich weder an der Luft, noch röthet er fuchs-

¹⁾ Ciamician und Dennstedt, diese Berichte 14, 1158.

²⁾ Ann. d. Chem. 116, 274.

schweflige Säure; Letztere erzeugt in seiner wässrigen Lösung sehr rasch eine weisslich-gelbe Emulsion, welche sich allmählich in einen ebenso gefärbten, voluminösen Niederschlag umwandelt; der Letztere wird von Aetzlaugre grösstentheils mit schwach röthlicher Farbe aufgenommen und durch Säuren in citronengelben Flocken wieder abgetrennt.

Die wässrige Lösung des Aldehyds färbt sich auf Zusatz von Mineralsäuren nach einigem Stehen gelb, allmählich braun und setzt nach längerer Zeit harzige Häutchen ab; beim Kochen finden diese Zustandsänderungen sehr schnell statt.

Schweflige Säure färbt die Aldehydlösung bei längerem ($1\frac{1}{2}$ —2-tägigem) Stehen tief dunkelroth; damit diese spezifische Wirkung der Säure die oben erwähnte Reaction der fuchsinschwefligen Säure nicht allmählich störend beeinflusse, sollte man, dass Letztere keinen erheblichen Ueberschuss an Schwefeldioxyd enthalte.

Experimentelles.

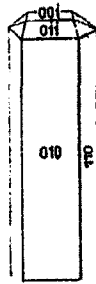
α -Pyrrolaldehyd, $C_4H_7N \cdot CHO$.

Eine Mischung von 10 g frisch destillirtem Pyrrol, 35 g Chloroform, 40 g Aetzkali (Alcoholo depuratum) und 1200 g Wasser wurde unter Rückflusskühlung bei einer Temperatur von $50-55^\circ$ 15 Stunden lang mittels einer Rührvorrichtung durch einander geschüttelt. Der nach dem Erkalten von ganz wenig dunklem Harz abfiltrirten, noch stark nach Pyrrol riechenden Flüssigkeit entzog man, nachdem sie mit Kochsalz gesättigt war, die darin gelösten organischen Substanzen durch häufiges, etwa vierzigmaliges Ausschütteln mit Aether, wobei als Endkriterium die unten erwähnte, zur Erkennung selbst winziger Mengen von Pyrrolaldehyd geeignete *p*-Nitrophenylhydrazonreaction diente. Der Aetherrückstand (etwa 10 g) gab, 15—20-mal mit 40-procentiger Natriumbisulfitlösung extrahirt, den Aldehyd vollständig an diese ab; er wurde durch kurzes Erwärmen mit Pottasche wieder in Freiheit gesetzt, mittels Aether gesammelt, getrocknet und hinterblieb nach dem Entfernen des Lösungsmittels als dunkles Oel, welches nach kurzem Verweilen an einem kühlen, vor Säuredämpfen geschützten Ort vollständig zu harten Krystallen erstarrte. Die Ausbeute von 1.8 g ist — selbst bei Berücksichtigung der erheblichen Menge unverändert wieder erhaltenen Pyrrols — eine unbefriedigende, wird sich aber sicherlich steigern lassen.

Die Synthese vollzieht sich auch bei Zimmertemperatur, erfordert dann aber sehr viel mehr Zeit.

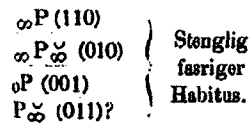
α -Pyrrolaldehyd krystallisirt aus erkaltendem Petroläther in glänzenden, stark lichtbrechenden Prismen, welche — büschelförmig von

einem Centrum ausstrahlend — häufig die Länge mehrerer Centimeter erreichen. Hr. Prof. Grubenmann theilt uns über dieselben freundlich Folgendes mit:



Krystalssystem: rhombisch.

Undeutlich entwickelt, kann gedeutet werden als:



Der Aldehyd ist farb- und geruch-los, schmilzt bei 45° , löst sich schon in mässig warmem Wasser äusserst leicht und selbst in kaltem sehr reichlich auf und ist nicht nur mit Dampf, sondern auch an und für sich flüchtig, wie sich bei längerem Aufbewahren der auf einem Uhrglas an der Luft befindlichen Krystalle herausstellte. Die üblichen organischen Solventien nehmen den Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf, nur kalter Petroläther löst schwierig.

0.1006 g Sbst.: 0.2329 g CO_2 , 0.0528 g H_2O . — 0.1172 g Sbst.: 15.7 ccm N (18° , 729 mm).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$. Ber. C 63.16, H 5.26, N 14.74.
Gef. » 63.18, » 5.83, » 14.80.

Ein mit alkoholischer Salzsäure getränkter Fichtenspahn wird durch den Dampf des Pyrrolaldehyds geröthet — indess viel weniger als durch Pyrrol selbst. Die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Sublimat je nach der Concentration mehr oder minder rasch weisse, auch in heissem Wasser schwer lösliche Flocken ab.

Der Luftbeständigkeit des Aldehyds und seiner Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren wurde bereits in der Einleitung gedacht; ebenso seines Verhaltens gegen Schwefeldioxyd und fuchsinschweflige Säure.



fällt nach dem Vermischen wässriger Lösungen der Componenten rasch als weisser, in heissem Wasser leicht löslicher und beim Erkalten in atlasglänzenden Blättern krystallisirender Niederschlag aus.

0.2236 g Sbst.: 0.0754 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_5\text{H}_5\text{NSO}_4\text{Na}$. Ber. Na 11.05. Gef. Na 10.92.



scheidet sich sehr bald auf Zusatz von Phenylhydrazin zu einer mit Essigsäure angesäuerten, wässrigen Lösung des Aldehyds aus. Aus erkaltendem Ligroïn glänzende, weisse, bei $139-139.5^{\circ}$ schmelzende¹⁾

¹⁾ Bad auf 110° vorgeheizt.

Nadeln, spielend in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwierig in kaltem Ligroin löslich.

0.0748 g Sbst.: 15.6 ccm N (18°, 726 mm).

$C_{11}H_{11}N_3$. Ber. N 22.70. Gef. N 22.96.

Pyrraldehyd-p-Nitrophenylhydrazon, $C_4H_4N.CH:N_2H.C_6H_4.NO_2(p)$,

entsteht — bei sehr starker Verdünnung nicht sofort — als rother, feinnadlig verfilzter Niederschlag, wenn man einer wässrigen Pyrraldehydlösung salzsaures *p*-Nitrophenylhydrazin hinzufügt — ein vortreffliches Mittel zur Erkennung und Abscheidung kleiner Aldehydmengen. Erscheint aus erkaltendem Xylol in diamantglänzenden, schwarzrothen Nadeln von stahlblauem, sehr intensivem, metallischem Oberflächenschimmer, welche an die Krystalle des Chromtrioxyds oder des Formazylmethylketons erinnern. Schmp. 182.5—183° (Bad auf 160° vorgeheizt).

0.1607 g Sbst.: 0.3363 g CO_2 , 0.0689 g H_2O . — 0.1282 g Sbst.: 28.7 ccm N (20°, 721 mm).

$C_{11}H_{10}N_4O_2$. Ber. C 57.39, H 4.84, N 24.34.
Gef. » 57.07, » 4.76, » 24.25.

Das Hydrazon — in Wasser wenig löslich — wird spielend von heissem Alkohol, kaltem Eisessig oder Aceton, leicht von kaltem Alkohol, Aether, siedendem Chloroform, siedendem Xylol oder Cumol, schwer von kaltem Xylol und sehr wenig von Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Verdünnte Natronlauge löst leicht unter Salzbildung mit intensiver violetter Farbe.

Eigenthümlich ist die Farbe der Lösungen; während die mittels Aethylalkohol, Holzgeist, Eisessig, Essigester hergestellten tief dunkelroth sind, lösen sich die schwarzrothen Krystalle des Hydrazons in Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Aether mit bräunlich-gelber, auffallend heller Farbe auf. Ueber die Ursache dieser eigenthümlichen Erscheinung können wir keine Auskunft geben; vielleicht ist sie in dem verschiedenartigen Ionisirungsvermögen der einzelnen Solventien zu suchen, unter welchen die erste, durch eine relativ hohe Dielektricitätsconstante ausgezeichnete Gruppe dissociirend wirkt und daher die dem Anion ($C_4H_4N.CH:N_2.C_6H_4.NO_2$) zukommende tiefe Farbe annimmt. Besondere Verhältnisse trifft man bei der Chloroformlösung an, indem die dunkelbräunlich-gelbe Flüssigkeit beim Erhitzen merkbar heller wird, um beim Erkalten wieder ihren ursprünglich dunklen Ton anzunehmen.

Auch bei einer Reihe anderer *p*-Nitrophenylhydrazone fiel die Abhängigkeit der Lösungsfarbe von der Natur des Lösungsmittels auf; die Nitrohydrazone der folgenden Ketoverbindungen werden von Alkohol mit sehr viel tieferer gelber Farbe aufgenommen wie von

Benzol oder Xylol: Formaldehyd, Aceton, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Diacetyl¹⁾, *p*-Nitrobenzaldehyd, *o*-Diazobenzolimidaldehyd²⁾ Zimtaldehyd, Benzophenon, Acetophenon. Besonders augenfällig ist die Erscheinung beim *o*-Amidobenzaldehyd²⁾, dessen *p*-Nitrophenylhydrazon sich in Alkohol tief orangeroth, in Xylol hell citronengelb auflöst.

Pyrralaldoxim, $C_4H_5N \cdot CH:N \cdot OH$,

fällt in fast reinem Zustand als dicker Krystallbrei aus, wenn man einer wässrigen, in der Wärme gesättigten Lösung des Aldehyds (0.4 g) eine concentrirte Solution von salzsaurem Hydroxylamin (0.45 g) und Pottasche (0.34 g) hinzufügt.

Weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 164.5° (Badtemp. 140°), spielend in Aceton und heissem Alkohol, leicht in siedendem, schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Aether und Alkohol löslich; kochendes Benzol löst mässige Mengen, kaltes viel weniger, Chloroform ein wenig leichter als Benzol; beide eignen sich zum Umkrystallisiren.

Sowohl verdünnte Aetzlaugen wie Mineralsäuren nehmen das Oxim leicht auf; Natriumacetat scheidet es aus der salzsauren Lösung wieder ab.

0.0646 g Subst.: 15.5 ccm N (22°, 723 mm).

$C_3H_5N_2O$. Ber. N 25.45. Gef. N 25.76.

α -Carbopyrrolsäure aus Pyrralaldehyd.

Die Oxydation muss unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen ausgeführt werden:

0.25 g Pyrraldehyd, gelöst in 10 ccm Wasser und 30 Tropfen normaler Natronlauge, wurden portionenweis mit 0.28 g gepulvertem

¹⁾ Das bisher nicht beschriebene *p*-Nitrophenylhydrazon des Diacetyls scheidet sich als dicker, gelber Kystallbrei aus, wenn man eine schwach salzsaure Lösung der Base (1 Mol.) zur wässrigen Lösung des Ketons (1 Mol.) hinzufügt. Orangegelbe, schwach blauschimmernde, seideglänzende Nadelchen vom Schmp. 229.5—230.5°. In Alkohol und Benzol bei Siedetemperatur ziemlich schwer, in der Kälte sehr schwer löslich. Die Farbe der alkoholischen Lösung ist in der Hitze orangeroth, bei gewöhnlicher Temperatur weingelb (auch wenn beim Erkalten nichts auskrystallisirt); auf Zusatz von Alkalien wird sie in Folge von Salzbildung tief violettstichig roth (carmoisin); Wasser bewirkt Ausscheidung des Hydrazons. (Hydrolyse).

0.1089 g Subst.: 18.8 ccm N (14.5°, 727 mm). — 0.0958 g Subst.: 16.6 ccm N (15°, 726 mm).

$C_{10}H_{11}N_3O_3$. Ber. N 19. Gef. N 19.38, 19.33.

²⁾ Vergl. die Dissertation von Ed. Demuth: »Ueber Orthoamidobenzaloxime«, (Reichenberg 1899), deren Inhalt später veröffentlicht werden wird.

Kaliumpermanganat bei 40—50° versetzt, wobei die Flüssigkeit sich anfänglich grün färbt, um erst später Braunstein abzusondern. Die aus 16 derartigen Operationen gesammelten, hellgelben Manganschlammlfiltrate wurden mit Kochsalz versetzt, durch erschöpfendes Ausäthern von unangegriffenem Ausgangsmaterial (2 g) befreit, kalt angesäuert und sofort so lange mit Aether ausgeschüttelt, als derselbe noch etwas aufnahm. Der mit geglühtem Natriumsulfat getrocknete Extract — zur Hauptsache durch Destillation, zum Schluss durch einen trocknen Luftstrom vom Lösungsmittel befreit — hinterliess 1.27 g eines aus braunroth gefärbter Carbopyrrolsäure bestehenden Krystallpulvers. Mehrfach aus siedendem Wasser unter Thierkohlenzusatz umkrystallisirt, bildete das Oxydationsproduct schneeweisse, stark glänzende, elektrische Krystallblättchen, welche sich — in ein auf 170° vorgeheiztes Bad getaucht — bei 208.5° unter lebhaftem Aufschäumen und unter Bildung eines nadligen Sublimats zersetzten; ein zum Vergleich aus Pyrrol und Ammoniumcarbonat dargestelltes¹⁾ Controllpräparat verhielt sich genau so. Bei langsamem Erhitzen liegt der Zersetzungspunkt tiefer, z. B. bei 204°.

0.1077 g Sbst.: 0.2131 g CO₂, 0.0441 g H₂O. — 0.0584 g Sbst.: 7.25 ccm N (25°, 719 mm).

C₃H₅NO₂. Ber. C 54.05, H 4.50, N 12.61.

Gef. » 53.96. » 4.54, » 13.00.

Zum Ueberfluss haben wir noch aus beiden Präparaten — dem aus dem Aldehyd und dem aus Pyrrol gewonnenen — das Silbersalz und aus diesem durch mehrstündiges Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° den Methyläther bereitet. Derselbe krystallisirte in beiden Fällen aus verdunstendem Petroläther in glänzenden, bei 73° schmelzenden Nadeln²⁾. Identität zweifellos.

Die Untersuchung des Pyrrolaldehyds soll später fortgesetzt werden.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

¹⁾ Ciamician und Silber, diese Berichte 17, 1150.

²⁾ ibidem S. 1152.

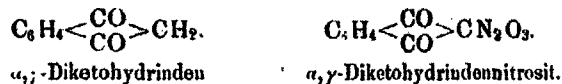
78. Julius Schmidt: Ueber die Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf α -Naphtochinon — eine neue Bildungsweise von Hydrindenderivaten.

[Mittheilung aus dem chem. technol. Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule in Stuttgart.]

(Eingegangen am 7. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Die Einwirkung von flüssiger salpetriger Säure auf α -Naphtochinon ergibt eine in granatrothen, flächenreichen Krystallen erscheinende Verbindung.

Dieselbe zeigt die Zusammensetzung $C_9H_4O_2N_2O_3$ und muss zu Folge ihrer Reactionen als das Nitrosit des von W. Wislicenus¹⁾ aus den Estern der Phtalsäure und Essigsäure dargestellten α, γ -Diketohydrindens angenommen werden,



Diese Annahme ist in Folgendem begründet:

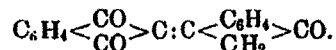
Die Verbindung liefert beim vorsichtigen Behandeln mit Wasser neben Stickoxyden α, γ -Diketohydrinden.

Beim Zersetzen derselben durch Kochen mit Wasser entsteht das sogenannte *Anhydrobisdiketohydrinden*

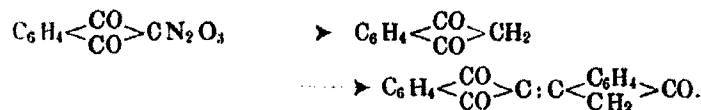
Dasselbe bildet sich nach den Untersuchungen von W. Wislicenus²⁾ sehr leicht aus dem Diketohydrinden beim Erhitzen mit Wasser, beim Erhitzen für sich auf $120-125^\circ$, sowie beim Kochen mit verdünnten Alkalien nach der Gleichung:



und besitzt höchstwahrscheinlich die von W. Wislicenus und Kötzle³⁾ aufgestellte Formel:



Die Annahme, dass bei der Entstehung des Anhydrobisdiketohydrindens aus Diketohydrindennitrosit das Diketohydrinden als Zwischenproduct auftritt, liegt auf der Hand.



¹⁾ Wislicenus, Ann. d. Chem. 246, 351.

²⁾ W. Wislicenus, diese Berichte 20, 594. Wislicenus und Kötzle, Ann. d. Chem. 252, 76. Wislicenus und Reitzenstein, Ann. d. Chem. 277, 362.

³⁾ Ann. d. Chem. 252, 79.

Es sei noch erwähnt, dass Nitrosite des Indens bereits durch die Untersuchungen von Dennstedt und Ahrens¹⁾ bekannt geworden sind. Diese Forscher haben z. B. bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die ätherische Lösung des Indens das α -Indennitrosit, $C_9H_8N_2O_3$, erhalten, aber allerdings über dessen Constitution nichts mitgeteilt.

Experimenteller Theil.

Darstellung des α, γ -Diketohydrindennitrosits.

Je 5 g fein gepulvertes α -Naphtochinon werden mit je 25 ccm flüssigem Stickstofftrioxyd (dargestellt aus arseniger Säure und Salpetersäure und nicht getrocknet) übergossen. Das Chinon geht beim Umschütteln nach kurzer Zeit in Lösung.

Die Lösung wird bei Winterkälte sich selbst überlassen.

Nach mehrtägigem Stehen derselben beginnt die Ausscheidung von dunkelrothen, derben Krystallen, die nach 10–14 Tagen beendigt ist.

Die Krystalle wurden mit wasserfreiem Alkohol und Aether gewaschen und fein zerrieben. Das fleischfarbene Pulver wurde zur Analyse gebracht nach einstündigem Trocknen im Vacuumexsiccator über Kali.

0.1668 g Sbst.: 0.3010 g CO_2 , 0.0288 g H_2O . 0.2291 g Sbst.: 24.7 ccm N (6.3°, 745 mm). — 0.1342 g Sbst.: 0.2411 g CO_2 , 0.0260 g H_2O . 0.2292 g Sbst.: 24.0 ccm N (5.5°, 760 mm). — 0.1678 g Sbst.: 0.3032 g CO_2 , 0.0300 g H_2O .

$C_9H_8N_2O_3$. Ber. C 49.09, H 1.82, N 12.73.

Gef. » 49.20, 49.00, 48.99, » 1.92, 2.15, 1.98, » 12.85, 12.78.

Das α, γ -Diketohydrindennitrosit bildet gut ausgebildete, flächenreiche, dunkelrothe Krystalle, die in ihrem Aussehen dem Granaten ähnlich sind. Es schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 160° unter lebhafter Gasentwicklung und ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr wenig löslich, weshalb auch die Molekulargewichtsbestimmung desselben unterblieb.

Die Verbindung spaltet leicht, schon beim Aufbewahren, salpetrige Säure ab. In einem gut verschlossenen, trocknen Stöpselglase, in dem sich 10 g der fein pulverisirten Verbindung befanden, war schon nach 30 Stunden die salpetrige Säure an Farbe und Geruch erkennbar.

Das Nitrosit zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction, indem es beim Erwärmen mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure einen grünblauen Farbstoff bildet, der sich in Alkali mit intensiv grünblauer Farbe löst.

In Alkalien löst sich das Nitrosit mit intensiv rother Farbe.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1331

Ueberführung des α, γ -Diketohydrindennitrosits
in Anhydrobisdiketohydrinden durch Erhitzen mit Wasser.

1 g der staubfein gepulverten Substanz wird im Reagirglas mit 10 ccm heissem Wasser übergossen und die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt.

Sobald das Sieden beginnt, findet eine sehr lebhaft entwickelte Entwicklung von nitrosen Gasen statt. Nachdem dieselbe beendigt ist (3–5 Minuten), wird das Erhitzen unterbrochen.

Aus der schwach gelb gefärbten Lösung scheiden sich beim Abkühlen sofort gelbliche, mikroskopische, rhombische Täfelchen aus.

Dieselben schmelzen bei 206–208° unter Zersetzung und stimmen auch in den übrigen Eigenschaften mit dem Anhydrobisdiketohydrinden überein.

0.1317 g Sbst.: 0.3824 g CO₂, 0.0410 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₃. Ber. C 78.83, H 3.65.

Gef. » 79.19, » 3.45.

Das Anhydrobisdiketohydrinden, das sich in den meisten Lösungsmitteln sehr wenig löst, ist ausgezeichnet durch die prachtvolle Farbe seiner Metallverbindungen¹⁾. Seine Lösung in Natronlauge z. B. ist intensiv rothviolett gefärbt.

Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin wird es gespalten unter Bildung vom Doppelphenylhydrazon des Diketohydrindens, dessen Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch einen Tropfen Eisenchlorid intensiv blau gefärbt wird²⁾.

Ueberführung des α, γ -Diketohydrindennitrosits
in α, γ -Diketohydrinden durch Behandeln mit Wasser
bei gewöhnlicher Temperatur.

1 g der fein gepulverten Substanz wird mit 10 ccm Wasser aufgeschlämmt. Die Flüssigkeit wird unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Es spaltet sich langsam salpetrige Säure ab, erkennbar an der rothbraunen Farbe, am Geruch und an der Blaufärbung von Jodkaliumstärkepapier.

Nach 48 Stunden hat das fleischfarbene Pulver eine gelbliche Farbe angenommen. Es schmilzt dann unscharf zwischen 125° und 160°.

Das Reactionsproduct kann durch Behandeln mit Aether geschieden werden in das ätherlösliche α, γ -Diketohydrinden, das bei 129–131° unter Zersetzung schmilzt³⁾, und in das Anhydrobisdiketohydrinden.

¹⁾ Vergl. Wislicenus, Ann. d. Chem. 252, 362.

²⁾ Wislicenus und Reitzenstein, Ann. d. Chem. 277, 370.

³⁾ W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 246, 352.

Isonitroso-Diketohydrinden, das bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Diketohydrinden entsteht¹⁾, scheint das Reactionsproduct nicht zu enthalten.

Dass sich das Diketohydrindennitrosit in Natronlauge und in Soda unter Entwicklung von salpetriger Säure mit intensiv violetter Farbe löst, ist bereits erwähnt. Die weitere Untersuchung dieser Lösungen lieferte keinerlei näher definirbare Reactionsproducte.

Zersetzung des Diketohydrindennitrosits durch Erhitzen auf 160—170°.

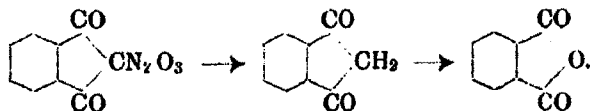
Da das Nitrosit bei 160° unter Gasentwicklung schmilzt, lag es nahe, die Zersetzungsproducte, die sich dabei bilden, näher zu untersuchen.

Zu dem Zweck wurden 2 g der fein gepulverten Verbindung, ausgebreitet in einem Erlenmeyer-Kolben mit grosser Bodenfläche, in ein 170° heisses Schwefelsäurebad eingetaucht.

Anfangs entwickelt sich langsam salpetrige Säure, nach wenigen Minuten aber wird die Gasentwicklung sehr heftig.

Bei weiterem Erhitzen sublimiren in den oberen Theil des Kolbens reichliche Mengen von Phtalsäureanhydrid in den charakteristischen langen Spiessen und vom Schmp. 128°.

Offenbar entsteht zunächst das α - γ -Diketohydrinden, das sich sofort weiter zersetzt. Die Bildung von Phtalsäureanhydrid dürfte also dem Schema entsprechen:



Das Studium der Einwirkung von salpetriger Säure auf andere Chinone sowie auf Naphtole möchte ich mir für einige Zeit vorbehalten.

¹⁾ W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 246, 353.

79. Alfred Stock: Zur quantitativen Bestimmung des Aluminiums¹⁾.

[Laboratoire des hautes études de M. Henri Moissan, Paris.]

(Eingegangen am 5. Februar).

Aus einem Gemenge von Kaliumjodid- und Kaliumjodat-Lösung wird durch Aluminiumsalzlösungen, wie schon früher gelegentlich beobachtet wurde²⁾, Jod frei gemacht; gleichzeitig fällt Aluminiumhydroxyd nach der Gleichung aus:



Die Reaction erfordert in der Kälte sehr lange Zeit, um einigermaassen vollständig zu sein; in der Wärme aber, und besonders wenn man das ausgeschiedene Jod durch Thiosulfat entfernt, vollzieht sie sich, selbst in verdünnten Lösungen, innerhalb einiger Minuten quantitativ, sodass sie mit Vortheil zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Aluminiums verwandt werden kann. Der erhaltene Niederschlag von Thonerdehydrat setzt sich in Folge seiner flockigen Beschaffenheit rasch ab und erlaubt schnelle Filtration und vollkommenes Auswaschen; die Fällung kann ausserdem, da man keine alkalische Flüssigkeit hat und auch nicht zum Kochen erhitzen braucht, in gewöhnlichen Glasgefässen vorgenommen werden.

Diese Punkte verleihen der neuen Methode zweifellosen Vorzug vor der heute fast ausschliesslich angewandten Fällung des Aluminiums mit Ammoniak, die — richtig ausgeführt — ja vorzügliche Resultate giebt, und deshalb zu den fest eingebürgerten Methoden der gewöhnlichen analytischen Chemie gehört. Trotzdem haben die bei der Ammoniakfällung durchaus nothwendige Peinlichkeit in der Innehaltung der vorgeschriebenen Bedingungen und die unangenehm schleimige Beschaffenheit des erhaltenen Niederschlages die Analytiker schon früher veranlasst, sich nach einem anderen Fällungsmittel für das Aluminium umzusehen; so entstand die — bei uns in Deutschland sehr wenig bekannte, in Frankreich häufiger angewandte — Fällung mit Natriumthiosulfat in siedender Lösung. Der hierbei erhaltene Niederschlag zeigt allerdings weit angenehmere Eigenschaften als der durch Ammoniak gefällte, ist aber stets mit unverhältnissmässig grossen Mengen Schwefel verunreinigt, sodass in Folge dieses Umstandes das Verfahren keine grosse Verbreitung gefunden hat.

Die im Folgenden ausführlich beschriebene neue Methode nun ist von diesen Fehlern gänzlich frei; sie führt zu einem Niederschlag, der

¹⁾ Der die gewichtsanalytische Bestimmung behandelnde Theil dieser Arbeit ist im Wesentlichen bereits Compt. rend. 130, 175 (v. 22. Jan. 1900) erschienen.

²⁾ z. B. von Christensen, Ztschr. f. anorgan. Chemie 14 (1897), 301.

reines Aluminiumhydroxyd in einer für die analytischen Operationen sehr brauchbaren Form darstellt.

Die Lösung, in der man das Aluminium bestimmen will, muss neutral oder sehr schwach sauer sein; enthält sie einen grösseren Ueberschuss von Säure, so neutralisirt man mit Natronlauge bis zur beginnenden Fällung und löst den entstandenen Niederschlag in einigen Tropfen verdünnter Säure wieder auf. Alsdann fügt man einen Ueberschuss einer Mischung aus gleichen Theilen ca 25-proc. Kaliumjodid.¹⁾ und gesättigter Kaliumjodat-Lösung²⁾ hinzu. Nach etwa fünf Minuten entfärbt man das reichlich ausgeschiedene Jod genau mit einer 20-proc. Natriumthiosulfatlösung und setzt noch eine kleine Menge der Jodid-Jodat-Mischung hinzu, um sich zu vergewissern, dass dieselbe nicht noch weitere augenblickliche Jodabscheidung bewirkt, dass man also genügend davon zugegeben hatte. Nun fügt man noch einen kleinen Ueberschuss von Thiosulfat (30 Tropfen der 20-proc. Lösung waren stets genügend) hinzu und erwärmt eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade. Der rein weisse, flockige Niederschlag hat sich dann aus der klaren Flüssigkeit völlig abgesetzt und wird auf ein weitporiges Filter unter Anwendung eines Trichters mit verlängertem Fallrohr filtrirt, mit siedendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht.

Die Resultate sind recht gute, wie die folgenden Bestimmungen zeigen. Es wurden je 20 ccm einer Alaunlösung, deren Gehalt durch mehrere, sorgfältig ausgeführte Fällungen mit Ammoniak bestimmt war, mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit 14 ccm des Jodid-Jodat-Gemisches gefällt und wie oben angegeben behandelt. Filtriren und Auswaschen bis zum Verschwinden der Jodreaction dauerte 25—30 Minuten, das Trocknen des Niederschlages bei 110° etwa zwei Stunden.

Angewandt	Gefunden	Differenz
I. 0.2078 g Al ₂ O ₃	0.2077 g Al ₂ O ₃	— 0.1 mg
II. „	0.2074 „	— 0.4 „
III. „	0.2073 „	— 0.5 „
IV. 0.2033 g „	0.2039 „	+ 0.6 „
V. „	0.2036 „	+ 0.3 „
VI. „	0.2039 „	+ 0.6 „
VII. 0.0260 g „	0.0264 „	+ 0.4 „
VIII. „	0.0264 „	+ 0.4 „

Die Analysen VII und VIII, mit je 5 ccm der Alaunlösung, verdünnt mit 150 ccm Wasser, ausgeführt, zeigen, dass die Fällung auch in sehr verdünnter Lösung eine vollständige ist.

¹⁾ Gut verschlossen und in schwarzer Flasche, bleibt die Lösung lange brauchbar.

²⁾ Dieselbe enthält ca. 7 pCt. KJO₃.

Gegenwart von Borsäure beeinträchtigt die Fällung nicht: Analysen VI und VII sind nach Zusatz von 0.12 bzw. 0.06 g B_2O_3 gemacht worden. Bei Anwesenheit von Weinsäure und Oxalsäure dagegen giebt auch die Fällung mit Kaliumjodid-Jodat keine Resultate.

Die Fällung in phosphorsäurehaltiger Lösung verläuft verschieden, je nach dem Verhältnis der vorhandenen Phosphorsäure zur Thonerde. Befindet sich auf 2 Moleküle Al_2O_3 nur ein Molekül P_2O_5 oder weniger in der Lösung, so fällt die gesammte Phosphorsäure mit und man erhält nach dem Glühen eine Verbindung $2 Al_2O_3, P_2O_5$, bzw. ein Gemisch dieses Körpers mit Al_2O_3 . Ist dagegen der Phosphorsäuregehalt der Lösung ein grösserer, so enthält auch der Niederschlag anfangs grössere Mengen Phosphorsäure; giesst man die überstehende Flüssigkeit ab und behandelt den phosphorsäurehaltigen Niederschlag mit kochendem Wasser oder besser dem Jodid-Jodat-Gemisch, so verliert er allmählich einen Theil seiner Phosphorsäure, bis seine Zusammensetzung gleichfalls merklich dem Verhältnisse $2 Al_2O_3, P_2O_5$ entspricht. Diese langsame Abnahme an Phosphorsäure findet natürlich auch statt, wenn man, ohne zu decantiren, den Niederschlag unmittelbar filtrirt und auf dem Filter mit heissem Wasser wäscht. Bemerkt sei, dass alle diese phosphorsäurehaltigen Niederschläge sich sehr schlecht absetzen und filtriren.

Die Fällung des Aluminiums wird übrigens, wengleich ein wenig langsamer, auch ohne den Zusatz von Natriumthiosulfat vollständig. Es ist zweckmässig, dann die doppelte Menge Kaliumjodid anzuwenden und die Erwärmung in einer Schale vorzunehmen, um die Abscheidung festen Jodes zu verhüten. Es wurde eine ganze Stunde auf dem Wasserbade erwärmt mit folgenden Resultaten:

Angewandt	Gefunden	Differenz
0.2033 g Al_2O_3	0.2038 g Al_2O_3	0
»	0.2034 » »	+ 0.1 mg.

Obwohl also die Resultate völlig genau sind, empfehle ich für die praktische Analyse doch, die Entfärbung mit Thiosulfat beizubehalten, schon weil man sich dann von der Hinlänglichkeit der zugesetzten Jodid-Jodat-Menge überzeugen kann. Ausserdem ist die Filtration der heissen Jodlösung keine angenehme Operation.

Was die Zusammensetzung des bei der vorgeschlagenen Fällung mit Kaliumjodid-Jodat erhaltenen Niederschlages anbelangt, so stellt derselbe, bei gewöhnlicher Temperatur und an freier Luft getrocknet, das normale Hydroxyd, $Al(OH)_3$, vor. Frisch gefällt, angewaschen, durch halbstündiges Verweilen auf Thon vom anhaftenden Wasser möglichst befreit, gab er nach dem Glühen nur etwa 10 pCt. Al_2O_3 ; die übrigen 90 pCt. waren Wasser. Die Hauptmenge dieses Wassers

geht bei mehrtägligem Liegen an der Luft fort, und der Niederschlag entspricht dann, wie bemerkt, der Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$. Absolute Gewichtconstanz tritt nicht ein, sondern das Gewicht verändert sich etwas mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft; z. B. schwankte der Wassergehalt eines solchen Niederschlages während mehrerer Tage zwischen 33.94 pCt. und 34.45 pCt., für $\text{Al}(\text{OH})_3$ berechnen sich 34.62 pCt. H_2O .

Beim Liegen über Chlorcalcium tritt weiterer Wasserverlust ein, bis die Zusammensetzung der Formel $2\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$ scharf entspricht; bei 130° endlich entbindet auch dieser Körper noch Wasser und es hinterbleibt eine Verbindung $3\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$. Drei verschiedene bei 130° getrocknete Proben enthielten 22.92, 23.30, 23.18 pCt. H_2O ; $3\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$ verlangen 22.73 pCt. H_2O . Diese complexen Hydrate beweisen die Condensation der einfachen Thonerdehydratmoleküle, die übrigens auch in der nach dem Erwärmen oder längeren Stehen immer geringer werdenden Löslichkeit in Säuren oder Alkalien zum Ausdruck kommt. Eine genauere Untersuchung all dieser verschiedenen Thonerdehydrate möchte ich mir für eine spätere Arbeit vorbehalten. Der bei 130° getrocknete Niederschlag zieht bei gewöhnlicher Temperatur an freier Luft wieder Wasser an, bis er von Neuem der Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$ entspricht.

Eine besondere Erwähnung verdient die Zusammensetzung des Niederschlages bei Gegenwart von Schwefelsäure und viel Kaliumsalzen. Unter diesen Umständen befinden sich bekanntlich stets mehr oder minder grosse Mengen dieser Körper in dem durch Ammoniak gefällten Aluminiumhydroxyd. Bei der Fällung mit dem Jodid-Jodat-Gemisch nun habe ich nachweisbare Mengen von Kaliumsalzen in der erhaltenen Thonerde trotz der Anwesenheit der grossen Quantitäten von Kaliumverbindungen in der Fällungsflüssigkeit nie feststellen können. Auch von Schwefelsäure waren die Niederschläge frei, so lange der Sulfatgehalt der gefällten Lösung gering blieb. Die in den oben wiedergegebenen Analysen aus einer Kaliumalaunlösung erhaltenen Niederschläge z. B. lösten sich, bei 110° getrocknet, völlig klar in erwärmter Salzsäure auf und gaben mit Baryumchlorid nicht die geringste Trübung. Als dagegen der Lösung vor der Fällung noch 1 g Kaliumsulfat hinzugefügt worden war, befanden sich auch im Niederschlag erhebliche Mengen Schwefelsäure. Ein derartiger, basisches Sulfat enthaltender Niederschlag wird, ein zweites Mal mit Kaliumjodid-Jodat erwärmt, völlig schwefelsäurefrei.

Dieses mögliche Mitfallen von Schwefelsäure gestattet es auch nicht, den Aluminiumgehalt einer sulfathaltigen Lösung titrimetrisch durch die Menge des abgeschiedenen Jodes ohne besondere Vorsichtsmaassregeln zu bestimmen.

Bei dieser Gelegenheit mögen folgende
Bemerkungen zur alkalimetrischen Bestimmung des
Aluminiums

hier ihren Platz finden.

Die titrimetrische Bestimmung des Aluminiums und in erster Linie des Alauns ist in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten¹⁾ vorgeschlagen worden und wegen ihrer Bequemlichkeit für die technische Alaunbestimmung von besonderem Interesse. Obwohl man nun nach den vorgeschlagenen Methoden gelegentlich ein befriedigendes Resultat erhalten kann, wenn man nämlich eine sehr verdünnte Lösung anwendet, mit einem nicht zu geringen Ueberschuss von Natronlauge anhaltend kocht und dann mit Säure zurücktitriert, so verursacht doch nach meinen Beobachtungen in der Regel das Mitfallen basischer Sulfate, deren Schwefelsäure für die Titration verloren geht, Fehler, die sich in nicht sehr verdünnten Lösungen auf mehrere Procente der vorhandenen Thonerde belaufen.

Dagegen erhält man sehr befriedigende Resultate, wenn man die vorhandene Schwefelsäure vor der Titration mit Chlorbaryum fällt. Der entstehende Baryumsulfatniederschlag beschleunigt zudem noch das Absitzen des beim Titrieren gefüllten Thonerdehydrates und erleichtert damit die Erkennung der Rosafärbung des Phenolphthaleins in der Lösung.

Ich empfehle, überall da, wo eine grössere Anzahl Alaunbestimmungen zu machen sind, folgende Arbeitsweise:

Man bedient sich einer nach Cl. Winkler durch Zusatz von Baryumchlorid carbonatfrei gemachten, $\frac{1}{10}$ - oder $\frac{1}{5}$ -normalen Natronlauge und verwendet ausschliesslich durch Auskochen von Kohlensäure befreites Wasser zum Lösen des Alauns. Durch diese Maassregeln vermeidet man das zeitraubende, sonst bei Verwendung von Phenolphthalein unumgängliche längere Kochen der zu titrierenden Flüssigkeit. Letztere, die auf 100 ccm nicht mehr als etwa $\frac{1}{2}$ g Kalialaun enthalten soll, wird mit überschüssiger Baryumchloridlösung versetzt (10 ccm 10-proc. BaCl_2 -Lösung auf 1 g Kalialaun), auf etwa 90° erhitzt und nach Zusatz des Phenolphthaleins mit der Natronlauge auf schwach rosa titriert. Da der durch das Baryumsulfat beschwerte Niederschlag sich momentan absetzt, lässt sich die Rosafärbung durch einen einzigen überschüssigen Tropfen der $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlauge mit Leichtigkeit erkennen. Diese Rosafärbung verschwindet auch bei anhaltendem Kochen nicht wieder.

Die nachstehenden Resultate sind unter Befolgung der soeben gegebenen Vorschriften erhalten worden; verwandt wurden je 5 ccm

¹⁾ z. B. Ruoss (Zeitschr. f. analyt. Chemie 85, 143) oder Vitali (Bull. chim. Farm. 1896, 385).

einer Alannlösung, deren Titer an Thonerde gewichtsanalytisch gestellt war.

Angewandt	Verbraucht	Gefunden
I. 0.0508 g Al ₂ O ₃	17.9 ccm NaOH (0.1660 norm.)	0.0505 g Al ₂ O ₃
II. »	» »	» » »
III. »	» »	» » »
IV. »	17.85 »	0.0504 »

Bei No. IV war 1 g Kaliumsulfat hinzugefügt worden und 20 ccm 10-proc. Baryumchloridlösung zugesetzt.

Die Erwärmung der Lösung auf 80—90° vor Beginn der Titration ist nothwendig, da bei niedrigerer Temperatur etwas basisches Chlorid ausfällt.

Zum Vergleich sei einer von den vielen entsprechenden Versuchen mitgetheilt, bei welchen wie oben verfahren, nur der Baryumchloridzusatz unterlassen wurde:

Bei 16.9 ccm verbrauchter Natronlauge erfolgte Rothfärbung des Phenolphthaleins; dieselbe verschwand beim Kochen der Flüssigkeit. Nach Verbrauch von 17.5 ccm war die Flüssigkeit wieder deutlich geröthet, und die Färbung veränderte sich nicht bei 1/4-stündigem Kochen über offener Flamme. Gefunden sind also ohne Zusatz von Baryumchlorid nur 0.0494 g Thonerde anstatt 0.0508 g.

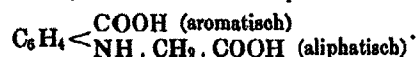
Die im ersten Theile dieser Mittheilung für das Aluminium beschriebene Fällungsmethode mittels eines Gemenges von Kaliumjodid und Kaliumjodat lässt sich auch auf andere Metallsalzlösungen übertragen. Völlig analoge Resultate erhält man z. B. bei Eisenlösungen, deren Fällung sogar noch rascher quantitativ ist als bei der Thonerde. Ueber derartige weitere Anwendungen des Verfahrens zur quantitativen Metallbestimmung werde ich später berichten.

80. D. Vorländer und R. von Schilling:

Isomere Estersäuren der Phenylglycin-*o*-carbonsäure.

(Eingegangen am 12. Februar.)

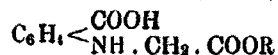
Von den zwei Carboxylen der Phenylglycincarbonsäure ist das eine ein aromatisches, das andere ein aliphatisches:



Beide unterscheiden sich durch ihre Reactionsfähigkeit bei der Zersetzung der Säure, bei der Esterificirung, bei der Verseifung der Ester, bei der Einwirkung von Ammoniak und Anilin etc.

Bei der Zersetzung der Säure durch Kochen mit Wasser¹⁾ oder durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wird das aromatische Carboxyl unter Kohlensäureentwicklung abgespalten: es entsteht Anilinoessigsäure.

Bei der Esterificirung tritt zunächst das aliphatische Carboxyl in Reaction. Die Estersäuren von der Constitution



wurden dargestellt durch 4—5-stündiges Erhitzen von 20 g Phenylglycincarbonsäure mit 150 ccm Alkohol und 0.5 ccm concentrirter Schwefelsäure im Wasserbad. Sie entstehen ferner beim Kochen der wässrigen Lösung von Anthranilsäure mit Chloressigestern.

Die Methylestersäure schmilzt bei 160°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4$. Ber. C 57.42, H 5.26, N 6.70.

Gef. » 57.06, » 5.78, » 7.03.

Die Aethylestersäure schmilzt bei 152°²⁾.

Das aromatische Carboxyl verwandelt sich bei Anwendung einer grösseren Menge concentrirter Schwefelsäure bezw. Chlorwasserstoff und bei längerer Reactionsdauer in Carboxalkyl: es bilden sich Dialkylester.

Die isomeren Alkylestersäuren von der Constitution



haben wir durch partielle Verseifung³⁾ der Dialkylester und durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Anthranilsäureester gewonnen. Das aromatische Carboxalkyl ist wie bei orthosubstituirten Benzoësäureestern nicht leicht verseifbar. Methyl- und Aethyl-Estersäure schmelzen annähernd bei derselben Temperatur: 182° nach vorbergehendem Sintern.

Aethylestersäure. Ber. Aequiv.-Gew. 223. Gef. 221.

Die isomeren Estersäuren hat Hr. Erich Mummé weiterhin studirt und wird seine Versuche später selbst beschreiben.

¹⁾ Phenylglycincarbonsäure kann nicht unzersetzt aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden: man erhält sie in grossen, glänzend weissen, flachen Nadeln durch Krystallisation aus Methylalkohol. Den Schmelzpunkt beobachteten wir bei etwa 215°; eine genaue Bestimmung ist unmöglich, weil die Säure vor dem Schmelzen anfängt, sich zu zersetzen.

²⁾ Vergl. Mauthner und Suida, Wien. Mon. 9, 729.

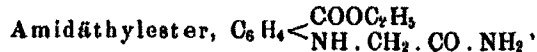
³⁾ Sie entstehen daher auch bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf die Dialkylester; vergl. Ann. d. Chem. #01, 351: »Methylestersäure, Schmelzpunkt ungefähr 180°.

31. D. Vorländer und H. Weissbrenner: Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Phenylglycin-*o*-carbonsäure.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Wie bei der Esterificirung der Phenylglycincarbonsäure, so reagirt auch bei der Einwirkung von Ammoniak und Anilin hauptsächlich das aliphatische Carboxyl bezw. Carboxalkyl.

Das aromatische Carboxyl wird zuweilen ganz oder theilweise abgespalten.



schmilzt bei 180—182°; weisse Nadeln aus Alkohol.

$C_{11}H_{14}O_3N_2$. Ber. C 59.46, H 6.30, N 12.61.

Gef. » 59.67, » 6.75, » 12.94.



krytallisirt aus Wasser in schmalen Blättchen; Schmp. 198—200°.

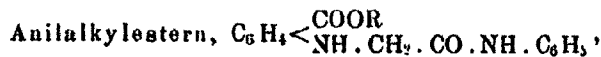
$C_9H_{11}O_2N_3$. Ber. C 55.95, H 5.70, N 21.76.

Gef. » 55.57, » 6.17, » 21.68.



weisse Nadeln aus Weingeist; Schmp. gegen 235° unter Zersetzung.

Von den



schmilzt der Methylester niedriger, bei 140—142°, als der Aethylester (Schmp. 164—166°).

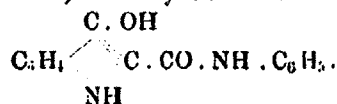
Aniläthylester:

$C_{17}H_{19}O_3N_2$. Ber. C 68.45, H 6.04, N 9.40.

Gef. » 68.04, » 6.40, » 9.90.

Amidäthylester und Diamid bilden sich bei 1½- bis 2-stündigem Erhitzen von 1 Theil Phenylglycincarbonsäurediäthylester mit 10 Theilen concentrirtem wässrigem Ammoniak im Rohr auf 130—135°, Anilsäure und Anilester beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin. Amidäthylester, Anil-Methylester und -Aethylester sind auch aus Anthranilsäureestern und Chloracetamid bezw. Anilid dargestellt worden, sodass die oben angegebene Constitution der Verbindungen als erwiesen gelten darf.

Aus den Anilestern entsteht durch Condensation mit alkohol-freiem Natriumalkoholat¹⁾ Indoxylsäureanilid,



¹⁾ Entsprechend der Darstellung von Indoxylsäureestern; Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (A. Stock) D. R.-P. 105495; Vorländer und v. Schilling, Ann. d. Chem. 301, 349.

$C_{15}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 71.44, H 4.76, N 11.11.

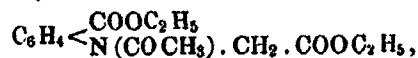
Gef. » 71.45, » 5.22, » 11.46.

Es krystallisirt aus heissem Alkohol oder aus Aceton in nahezu farblosen Nadeln, färbt sich bei langsamem Erhitzen gegen 200° graugrün, oberhalb 210° dunkelbraun und sintert allmählich zusammen; bei raschem Erhitzen über der Flamme zersetzt es sich unter Indigobildung.

82. D. Vorländer und H. Weissbrenner: Acetyllirung der Phenylglycin-*o*-carbonsäure.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Obleich Phenylglycincarbonsäure durch Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid sehr leicht, schon bei Zimmertemperatur oder bei $55-60^{\circ}$ eine Veränderung erleidet, gelingt es nicht, die Säure so direct zu acetyliren. Amorphe Substanzen waren die einzigen Reactionproducte, welche wir fassen konnten. Auch Versuche mit den Estersäuren führten zu keinem wesentlich besseren Resultat. Dagegen entsteht ein schön krystallisirender Acetdiäthylester,



durch Erhitzen des Diäthylesters der Phenylglycincarbonsäure mit Essigsäureanhydrid oder mit Acetylchlorid. Aus 10 g Diäthylester, 50 ccm Essigsäureanhydrid erhält man nach 20—25-stündigem Erhitzen auf ca. 105° im Salzbad 10.4 g Acetdiäthylester, welcher aus Aether oder Petroläther in grossen, farblosen Tafeln oder Prismen krystallisirt. Schmp. 61° . Fast unzersetzbar im Vacuum destillirbar.

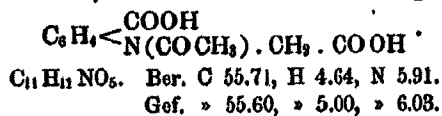
$C_{15}H_{12}NO_6$. Ber. C 61.44, H 6.48, N 4.77.

Gef. » 61.68, » 6.75, » 4.90.

Der Ester zeichnet sich vor anderen Derivaten der Phenylglycincarbonsäure dadurch aus, dass er mit der grössten Leichtigkeit in Indoxyl bzw. Indigo übergeht. Beim Erhitzen mit 99—100-procentiger oder anhydridhaltiger Schwefelsäure auf 100° entsteht nach wenigen Minuten eine violette oder blaue Lösung von Indigosulfosäuren; beim Erwärmen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung bildet sich Indoxylsäureäthylester unter Abspaltung eines Moleküls Essigsäure; beim Kochen mit der 10-fachen Menge 20-procentiger wässriger Kalilauge geht der Ester in Lösung, und aus der anfangs farblosen, dann gelben Flüssigkeit scheidet sich an der Luft Indigo aus. Concentrirte Schwefelsäure bei 100° (weniger als 99.1 pCt. Schwefelsäure enthaltend), sowie kalte, wässrige oder alkoholische Kalilauge wirken auf den reinen Acetdiäthylester nicht condensirend ein. Hierdurch unterscheidet sich der Ester von Indoxylderivaten, Indoxylsäureester,

Acetindoxylsäureester, Diacetindoxyl¹⁾ u. A., welche z. B. mit gewöhnlicher 95-procentiger Schwefelsäure beim Erhitzen und auch mit Alkalilauge bei Zimmertemperatur Indoxyl bezw. Indigo geben.

Durch Verseifung des Esters mit Alkalien gewinnt man Acetphenylglycincarbonsäure; weisse Krystalle aus Wasser oder Methylalkohol. Schmp. etwa 210° unter Zersetzung.



Die Säure hat Hr. Walther Meusel mit der aus Acet-*o*-tolylglycin dargestellten Acetphenylglycincarbonsäure²⁾ verglichen; beide sind identisch.

Die Acetylsäure verwandelt sich ebenso leicht wie der Acetdiäthylester beim Erhitzen auf 100° mit rauchender Schwefelsäure (mehr als 99.3 pCt. Schwefelsäure enthaltend) in Indigosulfosäuren, dagegen fehlt die Fähigkeit zur Condensation mit kochender, verdünnter Alkalilauge. Beim Erhitzen mit ätzendem Alkali auf höhere Temperatur entsteht Indoxyl oder Indoxylsäure, wie aus Phenylglycincarbonsäure³⁾, so auch aus den Derivaten derselben, aus Estern und Estersäuren, aus Acetylcster und Acetylsäure u. A.

Eine ausführliche Abhandlung über die Indigo-Synthesen aus Phenylglycincarbonsäure wird später in Liebig's Annalen erscheinen.

83. Richard Willstätter und Rudolf Lessing: Ueber Benzolsulfamide primärer Basen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

Aus dem heute in München eingetroffenen Heft Nr. 2 der »Berichte« ersehen wir, dass auf der Tagesordnung der dieswöchentlichen Sitzung der chemischen Gesellschaft eine Mittheilung von P. Duden stand, betitelt: »Ueber Benzolsulfamide primärer Basen und die Benutzung der Hinsberg'schen Reaction zu Constitutionsbestimmungen«. Da es uns nicht überflüssig erscheint, wenn von ver-

¹⁾ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (B. Heymann) Franz. u. Amerik. Pat.; Chem.-Zeit. 1899, 9 u. 128.

²⁾ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (B. Heymann) D. R.-P. 102893; Chem.-Centr.-Bl. 1899, II, 462.

³⁾ K. Heumann, diese Berichte 23, 3431; Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R.-P. Nr. 56273 und 85071.

schiedenen Seiten Erfahrungen hinsichtlich der wichtigen Methode von Hinsberg veröffentlicht werden, wollen wir die Mittheilung einiger Beobachtungen nicht aufschieben, die wir bei Versuchen mit Terpenbasen gesammelt haben.

Es hat sich gezeigt, dass Benzolsulfochlorid mit einigen primären Basen der Terpengruppe, z. B. Dihydrocarvylamin und Dihydroeucarvylamin, unter Bildung von Amiden reagirt, welche, im Widerspruch mit der Hinsberg'schen Regel, alkalilöslich sind.

Die Diagnose primärer und secundärer Amine auf Grund des Verhaltens ihrer Benzolsulfamide gegen Alkali beanstandete zum ersten Mal W. Ssolonina¹⁾ im vorigen Jahre, als er alkalilösliche Verbindungen aus *n*-Heptylamin, *i*-Undecylamin und α -Camphylamin entstehen sah. Seinen Angaben konnte aber vor einem Monat W. Marckwald²⁾, der sich (gemeinsam mit C. C. Howard) bei der Aufklärung des Dimethylen- und Trimethylen-Imins auf die Reaction von Hinsberg gestützt hatte³⁾, mit dem Nachweis entgegenreten, dass in der unlöslichen Verbindung, die aus Heptylamin und Benzolsulfochlorid entsteht, das schwer lösliche Natriumsalz des Benzolsulfoheptylamids vorliegt. Daraus folgerte Marckwald, dass es sich auch in den anderen, von der Regel abweichenden Fällen lediglich um Bildung schwer löslicher Alkalisalze der Sulfamide handle.

Diese Verallgemeinerung ist indessen nicht ganz gerechtfertigt.

Das Benzolsulfodihydrocarvylamid und die analoge Verbindung des Dihydroeucarvylamins bilden keine Spur Alkalisalz beim Digeriren mit verdünnter oder concentrirter Natronlauge oder Kalilauge.

In der Gruppe dieser Terpenbasen, in der wir uns zur Zeit mit der Charakterisirung einiger secundärer Glieder beschäftigen, ist die Methode von Hinsberg für die Trennung und Unterscheidung der Amine nicht brauchbar und weiterhin schränken diese erwiesenen Ausnahmen die Anwendung der Reaction für Constitutionsermittlungen ein.

Benzolsulfodihydrocarvylamid, $C_9H_9 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$.

Beim Schütteln von Dihydrocarvylamin mit dem Sulfochlorid ($1\frac{1}{2}$ Mol.) und überschüssiger Natronlauge scheidet sich das Amid als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel ab; das Filtrat von demselben liefert beim Ansäuern nur noch eine ganz minimale Ausscheidung.

Das Sulfamid ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und in Aceton sehr leicht, in Ligroin warm leicht, kalt schwer löslich;

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 640. Chem. Centralbl. 1899, II, 867.

²⁾ Diese Berichte 32, 3512. ³⁾ Diese Berichte 32, 2031 und 2026.

aus alkoholischer Lösung mit Wasser ausgespritzt und aus Ligroin umkrystallisiert, bildet es farblose Nadelchen vom Schmp. 132°.

0.1079 g Sbst.: 4.5 ccm N (8.2°, 711 mm). — 0.1643 g Sbst.: 0.1800 g BaSO₄.

C₁₆H₂₃O₃NS. Ber. N 4.78, S 10.93.

Gef. » 4.71, » 10.88.

Eine Probe des Amids enthielt nach dem Digeriren mit concentrirter Natronlauge und raschem Waschen mit wenig Wasser 0.001 pCt. Natrium.

Benzolsulfodihydroeucarvylamid, C₆H₅.SO₂.NH.C₁₀H₁₇.

Aus dem Isomeren des Dihydrocarvylamins, dem Dihydroeucarvylamin von Baeyer's¹⁾, entsteht das Benzolsulfamid als quantitative Fällung, sodass die alkalische Lauge sich beim Ansäuern nicht einmal trübt.

Der Körper ist in Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol; er bildet quadratische und längliche Täfelchen, welche bei 103—105° schmelzen.

0.1681 g Sbst.: 7.8 ccm N (11.5°, 708.5 mm). — 0.1450 g Sbst.: 0.1174 g BaSO₄.

C₁₆H₂₃O₃NS. Ber. N 4.78, S 10.93.

Gef. » 4.81, » 11.13.

84. Ferd. Tiemann: Ueber das Methyl-2-hepten-4-on-6 und die Synthese einer aliphatischen Isogeraniumsäure.

(Veröffentlicht von H. Tigges.)

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Ausser dem natürlichen Methylheptenon, dessen Constitution durch Wallach's²⁾ Untersuchungen, ferner durch den von Tiemann und Semmler³⁾ bewirkten Abbau, sowie von Barbier und Bouveault⁴⁾ einerseits und Verley⁵⁾ andererseits durch Synthesen sicher bestimmt ist, kennt man zur Zeit noch zwei Isomethylheptenone, welche sich von jenem durch die Lage der doppelten Bindung unterscheiden.

Das eine Isomethylheptenon vom Sdp. 163° wurde von Tiemann und Krüger⁶⁾ durch saure Condensation von Isovaleraldehyd

¹⁾ Diese Berichte 27, 3487.

²⁾ Ann. d. Chem. 258, 326; diese Berichte 24, 1571.

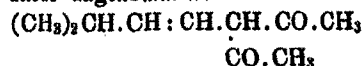
³⁾ Diese Berichte 28, 2128.

⁴⁾ Compt. rend. 122, 1423.

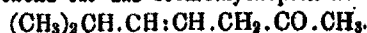
⁵⁾ Bull. soc. chim. 17, 122.

⁶⁾ Diese Berichte 28, 2120.

mit Acetylaceton zu Methyläthylonheptenon oder, richtiger ausgedrückt, Methyläthanoylheptenon und Abspaltung einer Acetylgruppe aus diesem erhalten. Da das Methyläthanoylheptenon ein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom enthält, wurde von Tiemann und Krüger folgende Formel dafür angenommen:



und dem entsprechend für das Isomethylheptenon:



Zur Entscheidung, ob diese Annahme richtig ist, bedarf es einer besonderen Untersuchung, welche schon begonnen, aber noch nicht abgeschlossen ist.

Das zweite Isomethylheptenon vom Sdp. 176—178° wurde zuerst von Barbier und Bouveault¹⁾ durch alkalische Condensation von Isovaleraldehyd und Aceton dargestellt und als Methyl-2-hepten-4-on-6, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3$, formuliert, weil es bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure Isovaleriansäure giebt. Bei der Wiederholung dieser Condensation erhielten Tiemann und Krüger²⁾ Diisovaleraldehyd, konnten die Bildung von kleinen Mengen Isomethylheptenon zwar constatiren, jedoch kein reines Präparat davon isoliren. Deshalb hat Léser³⁾ später eine genauere Vorschrift veröffentlicht, welche, wie wir uns überzeugten, das Isomethylheptenon in guter Ausbeute darzustellen gestattet. Zur leichteren Unterscheidung möge das Isomethylheptenon von Barbier und Bouveault mit α -, dasjenige von Tiemann und Krüger mit β -Isomethylheptenon bezeichnet werden. Da unsere Untersuchung zunächst einen Vergleich der beiden bekannten Isomethylheptenone bezweckte, so kam es uns darauf an, ein unbedingt reines Präparat darzustellen. Während Léser das Isomethylheptenon lediglich durch fractionirte Destillation reinigt, haben wir nach einer bequemeren chemischen Reinigungsmethode gesucht und eine solche durch Ueberführung des Isomethylheptenons in eine labile Hydrosulfonsäureverbindung und Zersetzung derselben gefunden.

Unsere Versuche bestätigen die von Barbier und Bouveault aufgestellte Constitutionsformel und ergeben die Verschiedenheit ihres Präparats von dem Tiemann-Krüger'schen β -Isomethylheptenon. Ferner haben wir aus dem α -Methyl-2-hepten-4-on-6 in ähnlicher Weise, wie Barbier und Bouveault⁴⁾ zuerst aus dem natürlichen Methylheptenon den Aufbau der gewöhnlichen aliphatischen Geraniumsäure bewirkten, eine isomere Geraniumsäure dargestellt, welche fast denselben Siedepunkt wie jene hat, jedoch von ihr durch die Lage der einen doppelten Bindung verschieden ist.

¹⁾ Compt. rend. 118, 198.

²⁾ Diese Berichte 28, 2118.

³⁾ Bull. soc. chim. 17, 108.

⁴⁾ Compt. rend. 122, 393.

Darstellung und Reinigung des Isomethylheptenons.

Gemäss der Vorschrift von Léser¹⁾ wurden 1 Theil Isovaleraldehyd, 1 Theil Aceton, 1 Theil 10-procentige Natronlauge und 3 Theile Wasser 12 Stunden in der Schüttelmaschine geschüttelt. Das abgetrennte Oel wird destillirt. Der zwischen 160° und 190° übergehende Theil wird gesondert aufgefangen und der weiteren Reinigung unterworfen. Dieselbe beruht darauf, dass das Isomethylheptenon mit Natriumsulfit bei Gegenwart von Natriumbicarbonat ein labiles, in Wasser leicht lösliches, hydrosulfonsaures Natriumsalz bildet, welches durch Natronlauge fast nicht in der Kälte, wohl aber bei erhöhter Temperatur unter Abscheidung von Isomethylheptenon zersetzt wird. Sowohl das natürliche Methylheptenon²⁾, wie auch das bei 163° siedende β -Isomethylheptenon von Tiemann und Krüger werden von einer Natriumsulfit-Natriumbicarbonat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht aufgenommen und unterscheiden sich dadurch deutlich von dem α -Isomethylheptenon. Die Reinigung des von 160–190° siedenden Rohproductes gestaltete sich folgendermassen:

100.0 rohes Isomethylheptenon,
175.0 Natriumsulfit ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$),
60.0 Natriumbicarbonat,
500.0 Wasser

wurden 6–7 Stunden in der Schüttelmaschine geschüttelt. Nachdem die ungelöst gebliebenen Verunreinigungen durch Aether ausgezogen waren, wurde die Lösung mit 90.0 g, etwas weniger als der berechneten Menge, 30-procentiger Natronlauge versetzt, wodurch kaum eine Trübung entstand. Treibt man nun einen Dampfstrom hindurch, so erhält man aus dem Destillat durch Ausziehen mit Aether das Isomethylheptenon. Dasselbe gab bei der Destillation nur einen geringen Vorlauf und siedete im Uebrigen bei 176–178° oder 178–180° (corr.) oder unter 10 mm Druck bei 65°. Barbier und Bouveault geben als Sdp. 180° und Léser 176–178° oder 180° (corr.) an. Die Ausbeute betrug etwa 50 pCt. der Theorie.

Das Isomethylheptenon bildet eine farblose Flüssigkeit von amylnacetat-ähnlichem Geruch.

d	0.8443 bei 17°	Barbier und Bouveault
Abl.-Winkel .	46° 33'	do
n_D	1.44275	n_D
Mol.-Refr. .	39.54	
Ber. für 1 C_9H_{16}	38.72	

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 76.19, H 11.11.
Gef. » 76.14, » 11.16.

¹⁾ Bull. soc. chim. 17, 108.

²⁾ Tiemann, diese Berichte 32, 828.

Das Isomethylheptenon bildet beim Schütteln mit käuflicher Natriumbisulfatlösung ein festes Doppelsalz, das jedoch zur vollständigen Abscheidung des Ketons mit Natronlauge im Dampfstrom zerlegt werden muss.

Verhalten gegen Semicarbazid.

Ausser nach der vorhin angegebenen Methode wurde das rohe Isomethylheptenon zur Controlle auch mittels des Semicarbazons gereinigt. Das Semicarbazon erhält man durch Schütteln einer wässrigen Auflösung der berechneten Menge Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat mit Isomethylheptenon und Alkohol. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmolz es unscharf um 100°. Dieses Semicarbazon, das bei der Analyse 22.81 pCt. statt 22.95 pCt. Stickstoff gab, wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und lieferte ein Isomethylheptenon mit genau denselben, oben angegebenen Eigenschaften. Léser will zwei Semicarbazone erhalten haben vom Schmp. 100° und 115°, ohne Analysen davon anzuführen. Der Schmelzpunkt meines Semicarbazons konnte durch häufiges Umkrystallisiren bis auf 113° gebracht werden. Aus den Mutterlaugen krystallisirte ein Präparat vom Schmp. 103—104°, welches dieselbe Krystallform wie ersteres zeigte. Ein Gemisch beider krystallisirte vollkommen einheitlich und schmolz von 103—107°, zeigte also keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Es scheint demnach, dass das α -Isomethylheptenon nur ein Semicarbazon bildet vom Schmp. 113° und dass dem bei 103—104° schmelzenden Product eine kleine, durch Umkrystallisiren schwer entfernbare Verunreinigung anhaftet. Beide Präparate wurden analysirt.

Analyse des bei 103—104° schmelzenden Semicarbazons:

$C_9H_{17}N_3O$. Ber. C 59.05, H 9.29.
Gef. » 58.66, » 9.16.

Analyse des bei 113° schmelzenden Semicarbazons:

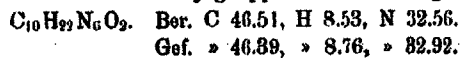
Ber. C 59.05, H 9.29, N 22.95.
Gef. » 58.96, 58.82, » 9.49, 9.19, » 22.75.

Es mag hier noch erwähnt werden, dass das bei 113° schmelzende Semicarbazon verschieden ist von dem bei 115° schmelzenden Semicarbazon des β -Isomethylheptenons, denn ein Gemisch beider schmolz schon bei 82—87°.

Disemicarbazon.

Besser als das Monosemicarbazon eignet sich das Disemicarbazon zur Charakterisirung des α -Isomethylheptenons. Dasselbe bildet sich leicht, wenn man zu einer Lösung von 6.0 g Semicarbazidchlorhydrat und 15.0 g Natriumacetat in 45.0 g Wasser 3.0 g α -Isomethylheptenon und soviel Alkohol giebt, bis die Lösung klar ist. Nach eintägigem

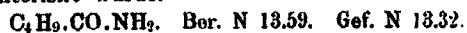
Stehen versetzt man allmählich mit Wasser. Es krystallisirt dann das Disemicarbazon aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 182° schmilzt. Es ist schwer löslich in Essigester und Ligroin, etwas weniger schwer in Alkohol. Die Analyse ergibt, dass sich ein Molekül Semicarbazid der doppelten Bindung des α -Isomethylheptenons angelagert hat, während das zweite Molekül unter Wasseraustritt mit der Carbonylgruppe in Reaction getreten ist.



Gef. » 46.89, » 8.76, » 32.92.

Structur des α -Isomethylheptenons.

Die leichte Bildung des Disemicarbazons, sowie einer labilen hydrosulfonsauren Natriumverbindung lässt schon erkennen, dass das Isomethylheptenon ein $\alpha\beta$ -ungesättigtes Keton ist. Sicherem Aufschluss über die Constitution konnte jedoch nur ein rationell ausgeführter Abbau geben. Bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure erhielten schon Barbier und Bouveault Isovaleriansäure. Da bei einer Oxydation in saurer Lösung die Möglichkeit einer Umlagerung nicht ausgeschlossen ist, wurde im hiesigen Laboratorium von Hrn. Dr. Alexander der Abbau des Isomethylheptenons unter denselben Bedingungen ausgeführt, welche Tiemann und Semmler¹⁾ beim Abbau des natürlichen Methylheptenons einhielten, indem zuerst mit Kaliumpermanganat anoxydirt und dann mit Chromsäure die weitere Oxydation des entstandenen Glykols bewirkt wurde. Das Oxydationsproduct war Isovaleriansäure, welche durch ihr bei 128° schmelzendes Amid charakterisirt wurde.



Die von Barbier und Bouveault aufgestellte Constitutionsformel $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ wird hierdurch bestätigt.

Synthese einer isomeren Geraniumsäure.

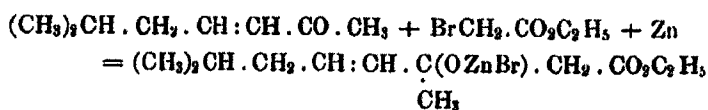
Oxydihydroisogeraniumsäureäthylester.

Zu einer Mischung von 31.5 g α -Isomethylheptenon und 41.75 g Bromessigsäureäthylester fügt man unter Umschütteln 16.25 g geraspelttes Zink in kleinen Portionen von etwa 1 g hinzu. Bis zum Eintritt der Reaction erwärmt man nach Zusatz der ersten Portion Zink auf dem Wasserbade. Durch weiteres Hinzufügen von Zink hält man die Reaction in Gang und nur zum Schluss erwärmt man noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Das von etwas ungelöstem Zink abgossene Reactionsproduct schüttelt man mit 250 g 10-procentiger Schwefelsäure, treibt die abgeschiedene ölige Schicht mit Wasserdampf über, extrahirt den übergegangenen Ester mit Aether und fractionirt

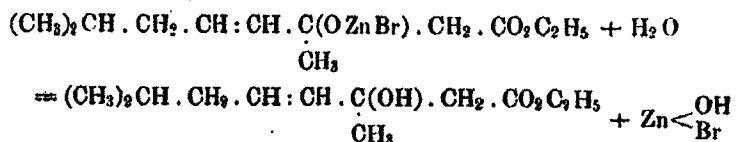
¹⁾ Diese Berichte 28, 2129.

nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers im Vacuum. Der Oxyester siedet von 125—135° bei 20 mm. Die Ausbeute betrug 50 pCt. des angewandten Isomethylheptonons. Grössere Mengen auf einmal darzustellen, ist nicht rathsam, weil sich die Ausbeuten verschlechtern.

Der Verlauf der Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Durch Zersetzung mit Wasser, dem zur Auflösung des Zinkoxyds Schwefelsäure zugesetzt wird, erhält man den Oxyester



Der Oxyester ist eine farblose Flüssigkeit.

d	0.9885 bei 17°
Abl. Winkel	44° 36'
n_D	1.45579,
Mol.-Refr.	61.91,
Berechnet für 1 	60.33.

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_3$. Ber. C 67.29, H 10.28.
Gef. » 67.63, » 10.10.

Isogeraniumsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Zur Verseifung des Oxydihydroisogeraniumsäureesters wurden 40 g desselben mit 40 g Kalilauge (33-proc.) und 60 g Alkohol 3 Stdn. am Rückflusskühler gekocht. Darauf verdünnt man mit Wasser und entfernt die indifferenten Bestandtheile durch Ausäthern. Aus der alkalischen Lösung wird die Oxydihydroisogeraniumsäure durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgezogen. Destillirt man diese Säure im Vacuum, so findet dabei eine Zersetzung statt; Kohlensäure und Wasser spalten sich ab (das Manometer zeigte eine plötzliche Druckvermehrung von 40 mm an).

Als Destillationsproducte erhält man einen Vorlauf, bestehend aus Wasser und einem Kohlenwasserstoff Isogeraniolen und 15 g einer Säure vom Sdp. 151—154° bei 14 mm. Dieselbe erwies sich bei der Analyse als Isomere der Geraniumsäure. Die meisten ihrer Salze sind

wärmen auf dem Wasserbade in kleinen Portionen 180 g 10-procentige Schwefelsäure. Nach beendigter Oxydation säuert man stark an und treibt die flüchtigen Säuren mittels Wasserdampfes über. Dem Destillationsrückstand entzieht Aether nur Spuren eines braunen Oeles, das sich bei der Prüfung als frei von Lävulinsäure erwies. Das Destillat, welches die flüchtigen Säuren gelöst enthielt, wurde mit einem geringen Ueberschuss Natronlauge versetzt und im Kohlensäurestrom stark eingedampft. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Sättigen mit Ammoniumsulfat wurde ausgeäthert. Das Säuregemisch, welches der Aether beim Verdunsten hinterliess, wurde im Vacuum destillirt. Bei 9 mm Druck gingen die Hauptmengen über 1. bis 30° (Essigsäure) und 2. von 67—70° (Isovaleriansäure). Im Destillationskolben verblieb kein Rückstand. Die Isovaleriansäure wurde durch das Silber-salz und das Amid charakterisirt.

$C_5H_9O_2Ag$. Ber. Ag 51.68. Gof. Ag 51.62.

Das Amid wurde nach der von Aschan¹⁾ empfohlenen Methode dargestellt. Es zeigte den angegebenen Schmp. von 128°. Ein zum Vergleich dargestelltes Amid aus Isovaleriansäure anderen Ursprungs zeigte denselben Schmelzpunkt. Durch das Mischen beider Amide wurde keine Schmelzpunktsdepression bewirkt.

Der experimentelle Theil dieser Untersuchung wurde unter Leitung des Hrn. Geh. Rath Prof. Tiemann von Dr. H. Tigges ausgeführt.

85. C. Liebermann: Ueber die malonesterartigen Derivate des Dibrom- α -naphtochinons. (IV. Mittheilung.)

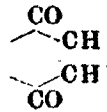
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ueber die Einwirkung malonesterähnlicher Verbindungen auf halogenirte Chinone und Indone habe ich in den beiden letzten Jahren mehrfach berichtet²⁾. Die Reaction hatte sich dabei als eine sehr ausgedehnte erwiesen und wird von mehreren meiner Schüler noch weiter verfolgt. Ich selbst habe mich seit meiner letzten Veröffentlichung über diesen Gegenstand hauptsächlich mit dem Studium der weiteren Reactionen der von mir beschriebenen Verbindungen beschäftigt. Entsprechend den zahlreichen Functionen, welche diese Verbindungen gleichzeitig in ihrem complicirten Molekül vereinigen, sind dieselben nämlich sehr reactionsfähig; zudem sind sie in mancher

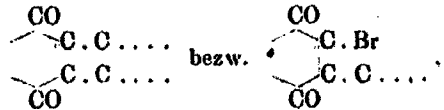
¹⁾ Diese Berichte 31, 2344.

²⁾ Diese Berichte 31, 2903; 32, 260 u. 916.

Richtung beständiger als die Chinone selbst, und gestatten demnach noch die Ausführung von Reactionen, die bei den sehr empfindlichen Chinonen zur weitgehenden Zertrümmerung führen. Der letztere günstige Unterschied beruht wohl darauf, dass in den neuen Verbindungen die sehr labilen Wasserstoffatome in dem zwischen den Chinoncarbonylen befindlichen Stück:



durch die stabileren Kohlenstoffbindungen der eingeführten Kohlenstoffketten:



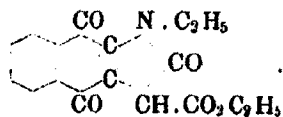
ersetzt sind. Das complicirte Molekül dieser Verbindungen macht dabei eine genauere Durchforschung jeder einzelnen nöthig, um sich vor irrthümlichen Formulierungen zu schützen. Ein Theil der nachfolgenden Detailarbeit hat wesentlich diese Zweckbestimmung.

Bei der Fortsetzung dieser Arbeit war namentlich auch in das Auge gefasst, systematisch die beiden Halogenatome der dihalogenirten Chinone und Ketone gleichzeitig durch die malonesterartigen Reste zu ersetzen, während der Ersatz bisher meist nur für ein Halogenatom und nur gelegentlich einmal und aus unbekanntem Ursachen für beide erreicht worden war. Dieses Ziel konnte auch durch längere Dauer der Reaction zum Theil erreicht werden. Dabei zeigten sich aber gleichzeitig oft Complicationen, welche auf eine secundäre Wirkung des Natriumalkoholats schliessen und die Untersuchung der Einwirkung der Alkalien und der Ammoniak auf die früher beschriebenen Producte der ersten Reactionsphase wünschenswerth erscheinen liessen.

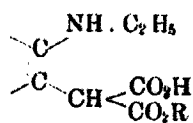
Eine interessante Complication bei der erzwungenen Einführung der beiden orthoständigen Seitenketten liegt auch darin, dass, offenbar räumlicher Verhältnisse wegen, bisweilen aus ihnen Stücke zur Abspaltung kommen, in andern Fällen neue Ringbildungen stattfinden. Letztere Eigenthümlichkeit hatte sich auch früher schon gezeigt, als das restirende Halogenatom durch den Aethylamin- bzw. Toluidin-Rest ersetzt wurde. Auch im Folgenden finden sich dafür einige Beispiele und damit verknüpft neue Verbindungsformen. Auffallend war dabei auch das öftere Auftreten fluorescirender Verbindungen, welches hoffen lässt, dem Zusammenhang dieser äusseren Eigenschaft mit dem chemischen Bau etwas näher zu kommen.

Im Folgenden sind hauptsächlich nur Abkömmlinge des 2,3- α -Bromnaphthochinons beschrieben, das übrige Material bleibt späteren Veröffentlichungen, namentlich meiner Mitarbeiter, vorbehalten.

Salze des Aethyl- α -naphthindolinonchinoncarbonsäure-
äthylesters,



Diese aus Brom- α -naphthochinonmalonester und Aethylamin entstehende, schon in der vorigen Abhandlung von mir beschriebene und durchanalysirte, charakteristische Verbindung sollte aus den oben erwähnten Gründen noch etwas eingehender untersucht werden. Zur Bestätigung der Formeln eignen sich Salze, deren Kenntniss auch noch deshalb erwünscht war, weil das Färbevermögen der Substanz gegen oxydische Beizen anzudeuten schien, dass sie vielleicht beim Färbeprocess ein zweites metallersetzbares Wasserstoffatom dadurch erhält, dass sich der stickstoffhaltige Ring unter Aufnahme der Elemente des Wassers zu



vorübergehend öffnet. Die analysirten Salze haben aber lediglich die erst aufgestellte Formel bestätigt.

Das Aethylaminsalz, $C_{17}H_{15}NO_3(C_2H_5.NH_2)$, erhält man bisweilen bei der Darstellung aus Bromnaphthochinonmalonester und überschüssigem Aethylamin (l. c.) in tiefdunkel-stahlblauen, flächenreichen, glänzenden Prismen oder auch aus der alkoholischen Lösung der obigen freien Säure und Aethylamin bei mehrtägigem Stehen. In Alkohol sind sie unlöslich, in reinem kaltem Wasser lösen sie sich mit einem ungemein starken Tinctionsvermögen mit blauer Farbe, aber doch nur sehr allmählich auf, wodurch sich das früher erwähnte Verhalten des ursprünglichen Ansatzes beim Auswaschen erklärt.

0.1791 g Sbst.: 12.1 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{17}H_{15}N_2O_6$. Ber. N 7.54. Gef. N 7.58.

Das Natriumsalz, $C_{17}H_{14}NO_3Na$, fällt, wenn man eine verdünnte, wässrige Lösung der Säure in der etwa äquivalenten Menge Soda mit stärkerer Sodalösung versetzt, als ein Coagulum dunkelblauer Nadeln aus. Sie wurden abfiltrirt, auf einer reinen Thonplatte abgesaugt und ebendort mit Wasser betupft, damit der Ueber-

schuss des Natriumcarbonats entfernt würde. Dabei nehmen allerdings die Nadeln einen rötheren Ton an, sodass also möglicherweise ein basischeres, aber nicht analysirbares Salz besteht. Die so abgesaugten und bei 110° getrockneten Krystalle besaßen die obige Zusammensetzung.

0.1965 g Sbst.: 0.0404 g Na_2SO_4 .

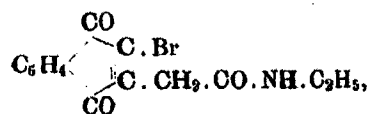
$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NO}_5\text{Na}$. Ber. Na 6.52. Gef. Na 6.66.

Das Kupfersalz, $(\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NO}_5)_2\text{Cu}$, fällt aus der wässrigen Lösung des vorstehenden Salzes durch Kupferacetatlösung in rothen krystallinischen Flocken aus, die nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen wurden.

0.1898 g Sbst.: 0.0234 g CuO . — 0.1060 g Sbst.: 0.0124 g CuO .

$(\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NO}_5)_2\text{Cu}$. Ber. Cu 9.25. Gef. (partiell gefällt) I. Cu 9.85, II. 9.35.

Bei der mehrfachen Darstellung des Aethylnaphtindolinonchinoncarbonsäureesters gelang es jetzt auch, von dem in kleiner Menge gleichzeitig sich bildenden, in rothen Prismen krystallisirenden Nebenproduct, welches seiner zu geringen Menge wegen früher nicht durchanalysirt und formulirt werden konnte (loc. cit. 920), hierfür genügendes Material zu sammeln. Diese Verbindung ist hiernach α -Bromnaphtochinonäthylacetamid,

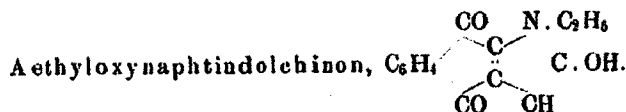


und durch den Angriff des Aethylamins auf die Malonesterguppe des Bromnaphtochinonmalonesters entstanden.

0.1681 g Sbst.: 0.3198 g CO_2 , 0.0606 g H_2O . — 0.1457 g Sbst.: 6.1 ccm N (24°, 761 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{BrN}$. Ber. C 52.17, H 3.72, Br 24.84, N 4.36.

Gef. » 51.80, » 4.01, » 24.93, » 4.70.



Der Aethylnaphtindolinonchinoncarbonsäureester verändert sich beim kurzen Kochen seiner alkalischen Lösung fast garnicht. Um ihn zu verseifen, wurde so verfahren, dass 1 g, in ca. 50 ccm alkalischen Wassers gelöst, mit ca. 10 ccm gewöhnlicher (20-procentiger) Natronlauge versetzt, etwa 10—15 Minuten, am besten so lange gekocht wurde, bis eine Probe der blauen Lösung beim Ansäuern nicht mehr die ursprüngliche gelbe, sondern eine rein blaue Fällung gab. Die so gewonnene Substanz gleicht äusserlich dem Indigo sehr. Namentlich ist sie in fast allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich.

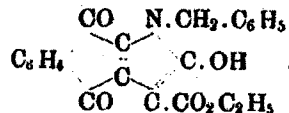
In concentrirter Schwefelsäure ist sie mit anfangs blau-, dann röthlich-violetter Farbe löslich und daraus durch Wasser unverändert fällbar. Alkalien lösen leicht mit schön blauer Farbe. Diese Eigenschaft macht die tautomere, hydroxylhaltige Formel nothwendig. Eine solche tautomere Formel ist daher vielleicht auch schon dem Aethylnaph-indolinonchinoncarbonsäureester zuzuschreiben, wonach derselbe auch den Namen Aethyloxynaphindolchinoncarbonsäureester erhalten könnte.

0.1174 g Sbst.: 0.2979 g CO₂, 0.0457 g H₂O. — 0.2074 g Sbst.: 9.7 ccm N (20°, 758 mm).

C₁₄H₁₁NO₃. Ber. C 69.71, H 4.56, N 5.81.
Gef. » 69.20, » 4.32, » 5.33.

Beizen färbt die Substanz nicht.

Benzyl-oxy- α -naphindolchinoncarbonsäureäthylester,



Ein Analogon zur Aethylaminverbindung wurde in der Benzylaminverbindung gesucht und gefunden. Die aus Brom- α -naphthochinonmalonester und Benzylamin erstentstehende Verbindung ist ein schwerlösliches Benzylaminsalz, das, abfiltrirt und mit der äquivalenten Menge Soda zersetzt, beim Erhitzen als Natriumsalz in Lösung geht¹⁾ und aus dem Filtrat durch Säuren als eigelber Niederschlag gefällt wird. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet die Substanz gelbe, seideglänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt wegen Dunkelfärbung der Substanz gegen 160° hin nicht bestimmbar ist.

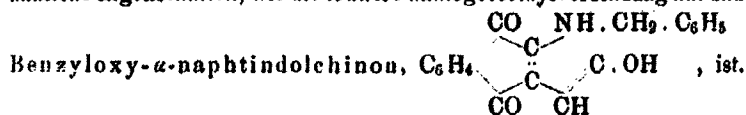
0.1861 g Sbst.: 0.4799 g CO₂, 0.0789 g H₂O. — 0.1967 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 767 mm). — 0.1898 g Sbst.: 7.3 ccm N (18°, 752 mm).

C₂₂H₁₇NO₆. Ber. C 70.40, H 4.53, N 3.73.
Gef. » 70.33, » 4.71, » 4.27, 4.39.

Die Substanz färbt Beizen (Al: orange, Fe: braun) und erstarrt mit Natronlauge zu einem Krystallbrei des Natriumsalzes, der sich beim Kochen löst. Nach einigem Kochen fällt bei Anwendung einer 2—3-procentigen Natronlauge durch Säure nicht mehr der ursprüngliche

¹⁾ Auf dem Filter bleibt eine kleine Menge eines in Soda unlöslichen rothen Nebenproductes, das umkrystallisirt bei 100—101° schmilzt. Es entspricht dem rothen Nebenproduct bei Darstellung der entsprechenden Aethylaminverbindung. Die entsprechende Formel C₁₀H₄O₂ $\begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \end{array}$ wird durch die Brombestimmung (gef. 19.36, ber. 20.85 pCt. Br) gestützt.

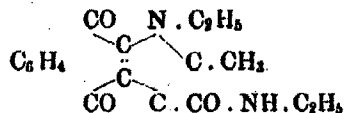
gelbe, sondern ein blauer indigoähnlicher Niederschlag aus, der ganz ähnliche Eigenschaften, wie die frühere analoge Aethylverbindung hat und



0.1764 g Sbst.: 0.4822 g CO_2 , 0.0694 g H_2O . — 0.1806 g Sbst.: 7.1 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{19}H_{15}NO_3$. Ber. C 75.24, H 4.26, N 4.62.
Gef. » 74.50, » 4.37, » 4.54.

Aethyl-methyl-naphtindolchinon-carbonsäureäthylamid.



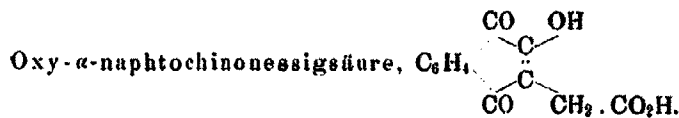
Gleiche Gewichtsmengen Bromnaphtochinonacetessigesters und 33-procentiger Aethylaminlösung in nicht zu viel Alkohol erstarren nach einigen Stunden zu dunklen Blättchen, welche sich noch als das Aethylaminsalz der Ausgangssubstanz erwiesen. Lässt man aber die Mischung bis zum nächsten Tage stehen, so findet man unter der tiefdunklen, missfarbigen Lösung dunkelstahlblaue, glänzende Nadeln, die in Wasser unlöslich sind und durch kaltes Alkali nicht verändert werden. Aus heissem Alkohol lassen sie sich durch geringen Wasserezusatz umkrystallisiren. Sie sind bromfrei. Aus ihrer Analyse muss man auf die Formel $C_{18}H_{15}N_2O_3$ schliessen.

0.1791 g Sbst.: 0.4587 g CO_2 , 0.0959 g H_2O . — 0.1738 g Sbst.: 13.2 ccm N (25°, 764 mm).

$C_{18}H_{15}N_2O_3$. Ber. C 69.68, H 5.80, N 9.03.
Gef. » 69.85, » 5.95, » 8.52.

Man wird hieraus auf die obige Constitutionsformel der Verbindung schliessen dürfen, welche sie als ein Analogon des in der vorigen Abhandlung (loc. cit. 921) beschriebenen Toluidinmalonesterderivats erscheinen lässt und wonach auch hier eine Ringbildung stattgefunden hat.

Nachdem sich bei einigen der vorangehenden Versuche gezeigt hatte, dass diese Naphtochinonverbindungen bei weitem glatter gegen Alkalien reagirten, als vorher vermuthet worden war, wurde die Einwirkung der Alkalien auch gegen die früher beschriebenen einfacheren Verbindungen der Gruppe, und zwar zunächst gegen den Brom- α -naphtochinonmalonester, untersucht.



Zur Darstellung verfährt man am besten so, dass man den Bromnaphtochinonmalonester in einer Glasstöpselflasche mit weitem Halse mit seinem etwa 20-fachen Gewicht 10-procentiger Alkalilauge schüttelt, wobei die Verbindung allmählich mit rother Farbe in Lösung geht. Nach einigen Stunden, wenn Alles gelöst ist, oder nach dem Stehen über Nacht, setzt man der Lösung ihr 5—6-faches Volum absoluten Alkohol zu, wodurch sie zu einem gelbrothen, käsigen Niederschlag eines Kaliumsalzes erstarrt. Um diesen filtrirbar und gut auswaschbar zu machen, muss die Mischung eine Zeit lang in der Flasche geschüttelt werden, wodurch der Brei auf ein kleines Volumen zurückgeht und nun decantirt, von Neuem mit Alkohol geschüttelt, filtrirt und mit Alkohol ausgewaschen werden kann. Man saugt das Alkalisalz dann auf Porzellan trocken und zersetzt es durch Anreiben mit 15-procentiger Schwefelsäure, wobei es sich in ein hellgelbes, krystallinisches Pulver der Säure verwandelt. Diese lässt sich aus wenig siedendem Wasser umkrystallisiren, doch darf das Kochen nur kurze Zeit währen. Sie krystallisirt in hellgelben, bei 206—207° schmelzenden Blättchen, die bromfrei sind. Die Ausbeute beträgt etwa 60 pCt. des Ausgangsmaterials. Dieselbe Verbindung entsteht auch aus Chlor- α -naphtochinonmalonester.

Die Verbindung habe ich mit Hrn. E. Hoyer gemeinsam näher untersucht.

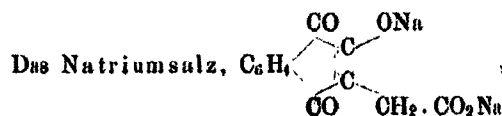
0.2130 g Subst.: 0.4796 g CO_2 , 0.0696 g H_2O . — 0.1661 g Subst.: 0.3786 g CO_2 , 0.0598 g H_2O .

$C_{12}H_8O_6$. Ber. C 62.07, H 3.45.
Gef. » 61.41, 62.06, » 3.63, 3.99.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in absolutem Alkohol nach Laudsberger ergab: 0.4662 g Substanz, 20.67 g Alkohol, 0.115° Siedepunkterhöhung.

Mol.-Gew.: Ber. $C_{12}H_8O_6$ 232. Gef. 226.

Die Verbindung löst sich in kalten verdünnten Alkalien mit rothgelber Farbe, desgleichen auch schon in Bicarbonatlösung, was auf eine wahre Carbonsäure hinweist. Wolle färbt sie gelb, Beizen nicht. In Alkohol ist die Säure löslich, beim Verdunsten dieser Lösung im Vacuum erhält man sie in dicken, gelben Platten. Eine ausführlichere Darstellung von Derivaten war nöthig, um zwischen mehreren denkbaren Formeln sicher zu entscheiden.



wurde aus reiner Säure, sonst wie oben dargestellt.

0.1965 g Sbst.: 0.1027 g Na_2SO_4 .

$C_{12}H_8Na_2O_6$. Ber. Na 16.67. Gef. Na 16.98.

Das Aethylaminsalz, $C_{12}H_{10}O_5(NH_2 \cdot C_2H_5)_2$, fällt aus einer Lösung der Säure in alkoholischer, überschüssiger Aethylaminlösung durch Zusatz von Aether als ein schön rother, krystallinischer Niederschlag aus, der in Wasser spielend löslich ist.

0.1771 g Sbst.: 0.3853 g CO_2 , 0.1187 g H_2O . — 0.1666 g Sbst.: 11.9 ccm N (23° , 761 mm).

$C_{16}H_{22}N_2O_6$. Ber. C 59.62, H 6.83, N 8.69.

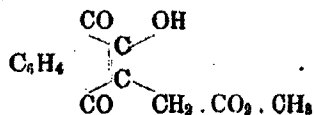
Gef. » 59.83, » 7.45, » 8.06.

Hr. Hoyer stellte noch ein Bleisalz der Säure dar durch Zusatz von überschüssigem Bleiacetat zur alkoholischen Lösung und Zusatz von etwas Wasser. Ziegelrothes, krystallinisches Pulver.

0.2123 g Sbst.: 0.1398 g PbSO_4 .

$C_{12}H_8O_5\text{Pb}$. Ber. Pb 44.95. Gef. Pb 44.92.

Oxy- α -naphthochinonessigsäuremethylester,



Derselbe fällt beim Einleiten von Salzsäuregas in eine kalt gesättigte Lösung der Säure in Methylalkohol in hellgelblichen Nadeln aus. Aus Methylalkohol umkrystallisirt. Schmp. $144-145^\circ$.

0.1719 g Sbst.: 0.3966 g CO_2 , 0.0670 g H_2O .

$C_{13}H_{10}O_5$. Ber. C 63.41, H 4.07.

Gef. » 62.92, » 4.33

Ein zu diesem Ester gehöriges, wie oben dargestelltes Bleisalz zeigte die Zusammensetzung: $C_{10}H_4O_5 \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{Pb} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right.$

$C_{20}H_{18}O_{10}\text{Pb}$. Ber. Pb 29.70. Gef. Pb 29.10.

Wesentlich anders als auf den Bromnaphthochinonmalonester verläuft die Einwirkung des Alkalis auf den Bromnaphthochinonacetessigester. Sie führt zu einer durch ihre prächtige Fluorescenz ausgezeichneten Verbindung.

Zur Darstellung derselben löst man den Ester (2 g) heiss in so wenig (ca. 22 ccm) Alkohol, dass beim Abkühlen eben noch nichts auskrystallisirt, und setzt dann das 1- bis $1\frac{1}{2}$ -fache Volum starken analytischen Kalis oder käuflicher Natronlauge hinzu, wobei die zu-

erst blaue Lösung schnell in eine dunkelgrün fluorescirende, braune übergeht. Um die Substanz, welche die Trägerin der Fluorescenz ist, zu fassen, ist es nöthig, bei allen folgenden Operationen die Temperatur auf 0° zu halten, indem man dauernd mit Eiswasser kühlt. Die so abgekühlte alkalische Lösung lässt man in einen beträchtlichen Ueberschuss (240 ccm) auf 0° gekühlter und mit Eisstückchen versetzter, verdünnter, etwa 15-procentiger Schwefelsäure unter stetem Rühren mit dem Rührwerk in dünnem Strahl einfließen, sodass der sich ausscheidende gelbe Niederschlag immer sogleich pulverig fällt und keine trübe Milch entsteht. Den Niederschlag filtrirt man sofort schnell ab und hält während des Filtrirens den Filterinhalt durch eingeworfene Eisstückchen kalt, worauf man den Niederschlag auf kalt gehaltenen Thon streicht. Die Substanz kann man in der nämlichen Weise nochmals in Alkali lösen und fällen. Hat man dies analysensauber gethan, so braucht man die trockne Substanz nur mit Alkohol auszuwaschen, der eine mit brauner Farbe lösliche Substanz fortschafft, bis derselbe hell abläuft. Umkrystallisiren aus Alkohol ist zwar ausführbar, gefährdet aber leicht die Reinheit. Unterlässt man die obigen Vorsichtsmaassregeln, so büsst die Substanz ihre Fluorescenz in Alkali ganz oder theilweise ein. Andernfalls ist die Ausbeute gut.

Die so entstehende, gelbe, krystallinische, bei 134° unscharf schmelzende Substanz ist in Alkohol und in Eisessig löslich, in Benzol fast unlöslich und besitzt sauren oder phenolartigen Charakter, indem sie sich spielend auch in Ammoniak und in den Alkalicarbonaten mit grüner Fluorescenz löst, die der des Fluoresceïns an Schönheit und Intensität nicht nachsteht. Sie ist stark bromhaltig. Die Haut und die thierische Faser färbt sie intensiv gelb, Seide mit grünlicher Fluorescenz an. Beizen färbt sie nicht. Bei der ersten Vollanalyse (I) war die Substanz noch nicht ganz rein, sodass die Letztere (II) die maassgebendere ist.

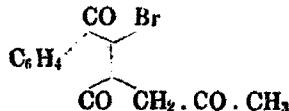
I. 0.1782 g Sbst.: 0.3528 g CO₂, 0.0625 g H₂O. — 0.2003 g Sbst.: 0.1210 g AgBr.

II. 0.1860 g Sbst.: 0.3642 g CO₂, 0.0572 g H₂O. — 0.1752 g Sbst.: 0.1107 g AgBr.

C₁₃H₉BrO₃. Ber. C 53.43, H 3.08, Br 27.49.

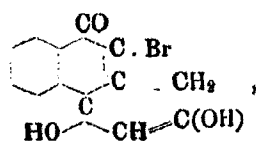
Gef. » 53.99, 53.40, » 3.90, 3.42, » 25.71, 26.89.

Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht zwar einem Acetylbromnaphtochinon,



welches aus der vorigen Verbindung durch Verseifung und Abspaltung der Kohlensäuregruppe entstanden sein konnte. Dies dürfte aber wohl

kaum die Constitutionsformel der Verbindung sein, da dieselbe die Fluoreszenz wie die Esterificirbarkeit (s. u.) der Verbindung unerklärt lassen würde. Welche Formel hier anzunehmen ist, wage ich noch nicht zu entscheiden; vielleicht kann man an die folgende denken:



welche mit der Acetylformel gleiche Zusammensetzung zeigt, aber einen neuen Ringschluss dadurch erlangt hätte, dass das eine Chinoncarbonyl gegen das das fünfte Glied einer Kohlenstoffkette bildende, Methyl der Seitenkette reagirt. Diese Formel bedarf weiterer Aufklärung, bis zu welcher auch die Benennung der Verbindung aufgeschoben werden soll.

Eine ganz ähnliche, fluorescirende Verbindung konnte ich auch aus dem Chlor- α -naphtochinonacetessigester des Hrn. Michel durch Alkali erhalten.

Kocht man die fluorescirende Bromverbindung (1 g) mit (100 ccm) Alkohol und (10 ccm) 15-procentiger Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflusskühler, so ist die Fluoreszenz verschwunden. Bei vorsichtigem Zusatz von Wasser zur abgekühlten alkoholischen Lösung scheidet sich das Product in ledergelblichen, fast farblosen Blättchen ab. Aus heissem Benzol lässt sich die darin leicht lösliche Substanz umkrystallisiren. Aus der Benzolmutterlauge wird ein unreinerer Antheil durch Ligroin gefällt. Die reine Substanz schmilzt bei 180° . In kalter Soda ist die Substanz unlöslich, verdünntes kaustisches Alkali löst sie mit gelber Farbe.

0.1905 g Sbst.: 0.3917 g CO_2 , 0.0702 g H_2O . — 0.1351 g Sbst.: 0.2777 g CO_2 , 0.0587 g H_2O . — 0.1870 g Sbst.: 0.3828 g CO_2 , 0.0783 g H_2O . — 0.1923 g Sbst.: 0.1128 g AgBr. — 0.1783 g Sbst.: 0.1025 g AgBr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BrO}_3$.

Ber. C 56.04,

H 4.05,

Br 24.82.

Gef. » 56.08, 56.05, 55.83, » 4.09, 4.83, 4.65, » 24.94, 24.46.

Hiernach erscheint die Substanz als der Monoäthylester der vorigen $\text{C}_{13}\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_5)\text{BrO}_3$.

Behufs Bestätigung dieser Ansicht wurde die fluorescirende Substanz wie oben, nur mit dem Unterschied behandelt, dass statt mit Aethylalkohol mit Methylalkohol und Schwefelsäure gekocht wurde. Hierbei wurde eine von der vorigen verschiedene Substanz in guter Ausbeute erhalten, welche aus Benzol umkrystallisirt wurde. Sie schied sich in kleinen, hellgelblichen Prismen aus, welche bei 158° schmolzen. Bei 80° verwitterten sie und erwiesen sich dadurch als eine Krystallbenzolverbindung. Nach der Gewichtconstanz, welche

dem Entweichen eines halben Mol.-Gew. Benzol entsprach, zeigten sie die Zusammensetzung eines Methyläthers der fluorescirenden Verbindung.

0.5094 g Sbst. verloren 0.0583 g Benzol.

$C_{14}H_{11}BrO_3 + \frac{1}{2}C_6H_6$. Ber. C_6H_6 11.9. Gef. C_6H_6 11.5.

0.1828 g Sbst.: 0.3713 g CO_2 , 0.0654 g H_2O . — 0.1657 g Sbst.: 0.1012 g AgBr.

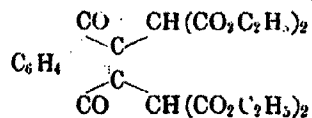
$C_{14}H_{11}BrO_3$. Ber. C 54.72, H 3.58, Br 26.06.

Gef. » 55.39, » 3.97, » 25.95.

Die Veresterung eines Hydroxyls, und zwar des Naphtolhydroxyls, liesse sich aus der obigen Formel der fluorescirenden Substanz wohl verstehen, da Hagen und ich¹⁾ vor langer Zeit gezeigt haben, dass die Hydroxylderivate des Naphtalins eine Befähigung hierzu dem Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch gegenüber besitzen. Dagegen lässt sich das Aufhören der Fluorescenz in diesem Aether so nicht erklären, und deutet vielleicht auf eine nachträgliche Umlagerung hin. Eine Rückverseifung gelang nicht. Ich beabsichtige, diese Vorgänge demnächst eingehend zu untersuchen.

Die grosse Empfindlichkeit, welche die Producte der Malonester-reactionen auf halogenirte Chinone und Indone während ihrer Darstellung zeigen, hatte mich bisher meist veranlasst, die Zeitdauer der Reaction möglichst zu verkürzen. Bei der weiteren Verfolgung der Reaction war es nun erwünscht, den Einfluss einer längeren Zeitdauer kennen zu lernen. Zu dem Zweck wurden jetzt die früheren Reactions-mischungen benutzt, diese aber nicht sofort aufgearbeitet, sondern 20—24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die Reaction erstreckt sich dann im Allgemeinen anscheinend auf den Austausch beider Halogenatome durch die mehrfach erwähnten Reste, gleichzeitig kommen aber auch öfter Complicationen durch das anwesende Natriumalkoholat hinzu.

α -Naphtochinondimalonsäureäthylester,



Mischungsverhältnisse wie früher (l. c.). Nach eintägigem Stehen ist die blaue Farbe der Lösung beträchtlich verschlechtert; die Reaction ist nur noch schwach alkalisch. Durch verdünnte Schwefelsäure und Wasser wurde nur ein rothes Harz gefällt. Die Mutterlauge fluoresciren stark. Das Harz liess sich unerwartet leicht aufarbeiten. Beim Aufnehmen mit wenig Alkohol blieb eine kleine Menge unangegriffenes Dibromnaphtochinon zurück. Die im Alkohol

¹⁾ Diese Berichte 15, 1427.

gelöste Substanz liess sich durch vorsichtigen Wasserzusatz gut fällen und durch Krystallisation aus Benzol-Ligroin leicht reinigen. Die Ausbeuten sind recht befriedigend. Die gelben Krystalle schmelzen bei 98°, sind bromfrei und lösen sich bei Zusatz geringer Mengen Natriumalkoholat zur alkoholischen Lösung mit schön blauer Farbe. Wässrige Sodalösung löst die Verbindung nicht, verdünntes kaustisches Alkali mit grüner Farbe und vorübergehender Fluorescenz. Beizen werden nicht gefärbt.

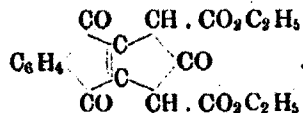
0.1872 g Sbst.: 0.4170 g CO₂, 0.0917 g H₂O.

C₂₄H₂₆O₁₀. Ber. C 60.76, H 5.49.

Gef. » 60.75, » 5.44.

Aus alkoholischer Lösung fällt nach Ammoniakzusatz durch Chlorbaryum ein rothes Baryumsalz, das in Benzol löslich und durch Ligroin fällbar ist.

α-Naphtochinonisoindondicarbonsäureester,



Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Alkali auf Naphtochinondimalonester. Man stellt sie dar, indem man die heisse alkoholische Lösung des Letzteren mit Natriumalkoholat so lange versetzt, bis die erst blaue in eine schöne grüne Lösung übergegangen ist. Dann wird sofort abgekühlt und mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, wobei die Mischung zu einem Brei haarfeiner, fast schwarzer Nadeln erarrt. Diese werden noch feucht aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die Nadeln sind dunkelgrün mit violetter Oberflächenschimmer.

0.1806 g Sbst.: 0.4239 g CO₂, 0.0759 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₇. Ber. C 64.04, H 4.49.

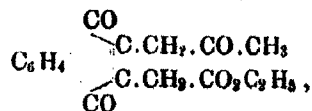
Gef. » 64.01, » 4.67.

Die Einwirkung des Alkalis spaltet also aus dem Dimalonester Kohlensäure und Alkohol ab, und führt zu einer neuen Ringbildung, für die ich in Ermangelung eines besseren den obigen Namen gewählt habe. Uebrigens ist ebensogut eine tautomere Formel denkbar. Dieselbe Verbindung hat Hr. Hoyer in meinem Laboratorium auf etwas anderem Wege erhalten.

Wie mit Malonsäureester wurde nun auch ein Dauerversuch mit Acetessigester angestellt, indem die alkoholische Mischung von 1 Mol.-Gew. Dibromnaphtochinon, 2 Mol.-Gew. Acetessigester und 2 Mol.-Gew. Natriumalkoholat über Nacht stehen gelassen wurde. Die Lösung war fast entfärbt, reagirte sauer und hatte das gesammte Reactionsproduct in Form eines rothen krystallinischen Niederschlages abgeschieden. In Alkohol und Essigsäure gelöst, fällt dieser durch Wasser in rothen

Flocken, die, aus Alkohol umkrystallisirt, prächtige rothe Nadeln geben. Schmp. 155°. Die Verbindung besitzt keinen sauren Charakter mehr, auch nicht gegen kaltes Natriumalkoholat. Ihr kommt wohl die befolgende Constitution und der Name:

Acetonyl- α -naphtochinonessigsäureäthylester,



zu, und sie dürfte aus einem vorübergehend gebildeten Naphtochinon-diacetessigester gebildet sein, welcher unter dem Einfluss der alkalischen Reaction und vielleicht aus räumlichen Gründen an den benachbarten Acetessigesterketten Kohlensäure, Alkohol und Essigsäureabspaltung erlitten hat.

0.1888 g Sbst.: 0.4567 g CO_2 , 0.0847 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Ber. C 68.00, H 5.33.

Gef. » 67.77, » 5.13.

Dieselbe Verbindung, die hier als Hauptproduct entsteht, hatte Hr. Michel in meinem Laboratorium bereits vor mir in kleinen Mengen als Nebenproduct bei der Reaction von 2.3-Dichlornaphtochinon auf Acetessigester neben Chlornaphtochinonacetessigester erhalten. Darauf erhielt er sie durch einen grossen Ueberschuss (5 Mol.) an Natriumacetessigester und durch Temperatursteigerung (10-minutenlanges Kochen des Ansatzes) aus dem Dichlornaphtochinon auch als Hauptproduct.

Nachdem jetzt auf die Orthodihalogen-Indone und -Chinone eine recht beträchtliche Zahl solcher Verbindungen mit Erfolg zur Einwirkung gelangt ist, welche denen des Malonesters analog bewegliche Wasserstoffe besitzen, nämlich: Malonester, Malonitril, Acetessigester, Benzoylessigester, Cyanessigester, Oxalessigester, Acetondicarbonsäureester, Glutaconester, Benzylcyanid, Benzoylacetone, Acetylacetone und Desoxybenzoin, war es mir interessant zu constatiren, dass auch Acetophenon und das gewöhnliche Aceton in gleicher Weise gegen Dibrom- α -naphtochinon wirken. Diese Reaction zeigt daher in eclatanter Weise die leichtere Beweglichkeit, welche ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch die blosse Bindung derselben an eine Carbonylgruppe erfährt. Diese schönen Farbenreactionen dürften sich daher vielleicht für den Nachweis solcher Wasserstoffe als weithin sichtbarer Vorlesungsversuch eignen.

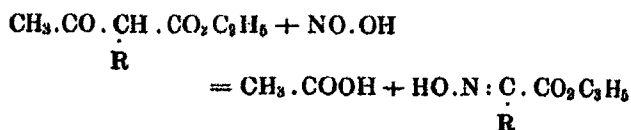
Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

86. W. Dieckmann: Ueber die Nitrosirungsproducte cyclischer β -Ketoncarbonsäureester¹⁾. (Bisnitroso- β -ketoncarbonsäureester und α -Oximidodicarbonsäuren.)

(Mitth. aus dem chem. Inst. der K. Akad. der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 12. Februar.)

Anlass zum Studium der Einwirkung salpetriger Säuren auf cyclische β -Ketoncarbonsäureester war das Bestreben, Einblick in die Constitution des durch Condensation von β -Methyladipinsäureester erhaltenen Methyl- β -ketopentamethylen-carbonsäureesters zu gewinnen. (S. folg. Mittheilung.) Wie V. Meyer und seine Schüler²⁾ gezeigt haben, erfahren die Monoalkyl-Acetessigester bei Einwirkung nasirender, salpetriger Säure Spaltung in Essigsäure und den Ester der entsprechenden α -Oximidoalkyllessigsäure.



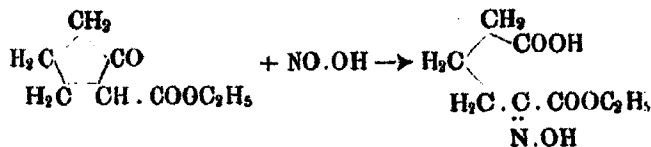
Bei der grossen Analogie im Verhalten der cyclischen β -Ketoncarbonsäureester mit den Monoalkylacetessigestern liess sich erwarten, dass auch bei ihnen eine analoge Spaltung durchführbar wäre, bei der

¹⁾ Die vor einigen Jahren in einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte 27, 102) angekündigten Versuche über Condensation von Dicarbonsäureestern der Bernsteinsäurereihe zu cyclischen β -Ketoncarbonsäureestern sind inzwischen (nach mehrjähriger Unterbrechung durch äussere Umstände) fortgeführt worden. Mit der Veröffentlichung der bei eingehendem Studium der cyclischen β -Ketoncarbonester erhaltenen und in meiner Habilitationsschrift (München 1898) niedergelegten Resultate habe ich nur gezögert, um ein möglichst abgerundetes Bild derselben geben zu können. Da kürzlich Bouveault (Bull. Soc. Chim. [3] 21, 1019) — veranlasst durch das lange Ausbleiben weiterer Mittheilungen von mir — den nur kurz beschriebenen β -Ketopentamethylen-carbonsäureester bearbeitet hat, werde ich nunmehr sofort die bisher erhaltenen Resultate in den Annalen veröffentlichen und bemerke schon hier, dass sich meine in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. F. Coblitz und A. Groonveld ausgeführten Versuche auf die durch Ringschliessung aus Adipin-, β -Methyladipin-, Pimelin- und Kork-Säureester erhaltenen β -Ketoncarbonsäureester (ihre Eigenschaften, Umsetzungen und Derivate) erstrecken.

D.

²⁾ V. Meyer und Züblin, diese Berichte, 11, 692; Wiegand, diese Berichte 15, 1057; Fürth, diese Berichte 16, 2180.

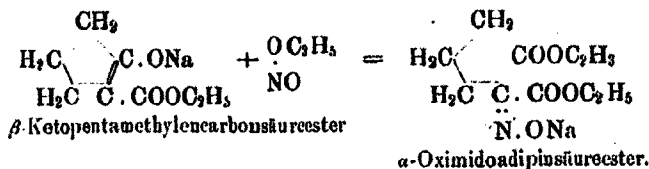
dann die α -Oximidoderivate der entsprechenden Dicarbonsäuren resultiren sollten, z. B.:



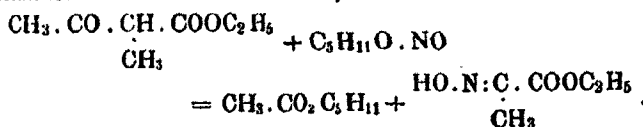
Für die praktische Durchführung dieser Spaltung boten sich nun zunächst zwei Methoden. Einerseits das von V. Meyer und Züblin angewandte Verfahren der Behandlung mit nascerender, salpetriger Säure durch Versetzen der wässrig-alkoholischen Lösung der Alkalisalze mit Natriumnitrit und nachfolgendes Ansäuern mit Mineralsäure, andererseits die von Hantzsch¹⁾ zur Spaltung von Propionpropionsäureester benutzte Methode durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in die absolut alkoholische Lösung des Natriumsalzes. Beide erwiesen sich als anwendbar, führten aber zu nicht recht befriedigenden Ausbeuten.

Seit Ausarbeitung dieser Methoden hat nun Claisen in der Verwendung von Salpetrigsäureestern in Gegenwart von Natriumäthylat oder Salzsäure ein in vielen Fällen ausserordentlich zweckmässiges Nitrosierungsmittel kennen gelehrt, von dem man auch in dem vorliegenden Fall Erfolg erwarten konnte.

Als in Anlehnung an das von Hantzsch angewandte Nitrosierungsverfahren die cyclischen β -Ketoncarbonester in Form ihrer Natriumverbindungen der Einwirkung von Aethylnitrit unterworfen wurden, resultirten in guter Ausbeute die erwarteten Ester der entsprechenden α -Oximidodicarbonsäuren mit offener Kette, z. B.:



Bei genauer Durchsicht der Literatur stellte sich dann heraus, dass Claisen und Stock²⁾ schon vor längerer Zeit die Einwirkung von Salpetrigsäureestern in Gegenwart von Salzsäure auf Monoalkylacetessigester studirt und dabei glatte Spaltung in Essigester und α -Oximidofettsäureester erzielt haben, z. B.:

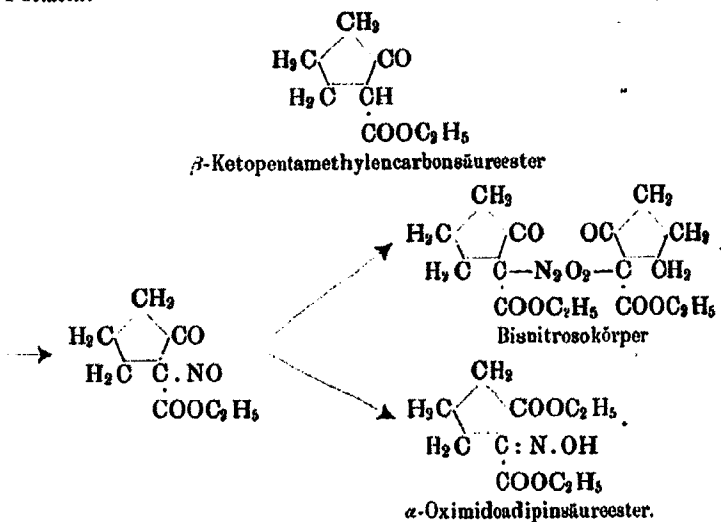


¹⁾ Diese Berichte 20, 1320.

²⁾ Stock, Dissertation, München 1839.

Der Versuch, dieses Verfahren auf die cyclischen β -Ketoncarbonsäureester zu übertragen, führte nun zu dem Resultat, dass die Reaction bei diesen nur theilweise in analoger Weise verläuft. Neben den so entstehenden Estern der α -Oximido-Adipinsäure resp. -Pimelinsäure trat im Gegensatz zu dem Reactionsverlauf bei Monoalkylacetessigestern Bildung von Körpern auf, welche die Zusammensetzung von Nitrosoderivaten der Ketoncarbonester besaßen und sich bei näherem Studium als bimolekular erwiesen¹⁾. Ihrer Bildung und ihrem Verhalten nach stehen sie in nächster Beziehung zu den von v. Baeyer²⁾ entdeckten Bisnitrosoketonen der Terpenreihe.

Die Einwirkung von Aethylnitrit und Salzsäure verläuft hier wie auch bei den Terpenketonen offenbar so, dass in erster Phase die durch intensiv blaugrüne Färbung der Reaktionsmischung in Erscheinung tretenden einfachen Nitrosoderivate der β -Ketoncarbonsäureester entstehen, die dann theils in Form der bimolekularen Bisnitrosoverbindungen zur Abscheidung kommen, theils unter Bildung von α -Oximidodicarbonsäureestern Spaltung erleiden im Sinne folgender Formeln:



Die Analogie in den Eigenschaften der erhaltenen Bisnitroso- β -ketoncarbonsäureester mit den Bisnitrosoketonen von Baeyer's (und

¹⁾ Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass Monoalkylacetessigester (Methyl-, Aethyl- und Benzyl-Acetessigester) auch bei Behandlung mit Aethylnitrit und Acetylchlorid (Claisen und Stock, loc. cit., verwandten Amylnitrit und Salzsäure) keine Bisnitrosoverbindungen liefern.

²⁾ Diese Berichte 28, 641, 1586; 29, 1080 u. s. w.

auch mit den am längsten bekannten, von Behrend und Koenig¹⁾ aufgefundenen Vertretern dieser Körperklasse, dem Bisnitrosylbenzyl und seinen Analogen, ist aus der Gegenüberstellung derselben klar ersichtlich²⁾:

<p><i>d</i>-Bisnitrosocaron³⁾, $C_{10}H_{15}O \cdot N_2O_2 \cdot C_{10}H_{15}O$.</p> <p>Molekulargewicht das doppelte der Nitrosoverbindung.</p> <p>Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform.</p> <p>Schmilzt zwischen 112° und 118° unter Zersetzung.</p> <p>In wässrigen Alkalien und Säuren unlöslich.</p> <p>Giebt die Liebermann'sche Reaction, indem die mit Phenol und Schwefelsäure behandelte Substanz sich in Alkalien mit grüner Farbe löst, die beim Umschütteln blau wird.</p>	<p>Bisnitroso-β-ketopentamethylencarbonsäureester, $C_8H_{11}O_2 \cdot N_2O_2 \cdot C_8H_{11}O_2$.</p> <p>Desgleichen⁴⁾.</p> <p>Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Chloroform.</p> <p>Schmilzt gegen 114° unter Zersetzung.</p> <p>In wässrigen Alkalien und Säuren unlöslich, von Ersteren langsam unter Spaltung in α-Oximido-adipinsäure gelöst.</p> <p>Desgleichen.</p>
--	---

Auch in den Spaltungen einerseits durch Salzsäure, andererseits durch Alkalien tritt diese Analogie bis zu einem gewissen Grade hervor. Bei der Spaltung mit Salzsäure gelang es freilich nicht, die nach Analogie mit von Baeyer's Erfahrungen bei den Bisnitrosoketonen zu erwartenden Bisnitrosylsäuren⁵⁾ als solche zu isoliren, es liess sich vielmehr, neben einem chlorhaltigen Oel (in dem wohl α -Chlor- β -ketopentamethylencarbonsäureester vorliegt), nur α -Oximido-adipinsäureester in geringer Menge isoliren.

Nun hat aber W. Traube⁶⁾ gezeigt, dass die auf anderem Wege in Form ihrer Natriumverbindungen dargestellten Isonitraminderivate von β -Ketocarbonsäureestern, deren Constitution der der Bisnitrosylsäuren entspricht, in Gegenwart von freien Mineralsäuren Zerfall er-

¹⁾ Ann. d. Chem. 268, 212, 339.

²⁾ Vielleicht ist auch der von Ebert (Ann. d. Chem. 229, 55) durch Einwirkung gasförmiger salpetriger Säure auf die ätherische Lösung des Succinylbernsteinsäureesters erhaltene Dinitrososuccinylbernsteinsäureester als Analogon dieser Bisnitroso- β -ketocarbonsäureester aufzufassen, in dem die beiden Nitrosgruppen (wohl intramolekular) zur Bisnitrosogruppe vereinigt sind.

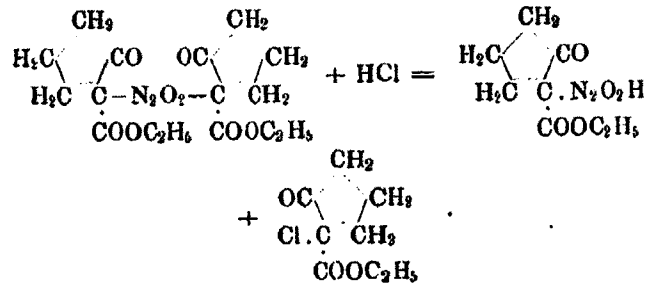
³⁾ v. Baeyer, diese Berichte 28, 642.

⁴⁾ Bestimmt bei der Bisnitrosoverbindung des Homologen s. folg. Mitth.

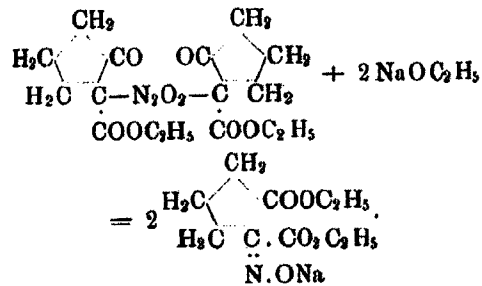
⁵⁾ Diese Berichte 28, 643; 29, 1082 etc. ⁶⁾ Ann. d. Chem. 300, 91.

leiden, bei dem aus intermediär gebildeten Amidoxyverbindungen auch Oximidverbindungen resultiren, dass z. B. der Isonitraminacetessigester bei Zersetzung mit Säuren *i*-Nitrosoacetessigester bildet.

Ich halte es danach für wahrscheinlich, dass der bei der Spaltung des Bisnitrosoketopentamethylencarbonsäureesters mit Salzsäure auftretende α -Oximidoadipinsäureester durch Zerfall intermediär gebildeter Bisnitrosylsäure entstanden ist, dass also die Spaltung hier in erster Phase ebenso verläuft wie bei den Bisnitrosoketonen:



Viel glatter verläuft die Spaltung der Bisnitroso- β -ketoncarbonsäureester mit Alkalien. Diese Spaltung, die mit wässrigen Alkalien in Folge der Unlöslichkeit der Bisnitrosoverbindungen nur sehr langsam eintritt, erfolgt momentan bei Anwendung von alkoholischem Kali oder Alkoholat und führt glatt zu der entsprechenden α -Oximodicarbonsäure resp. deren Ester, z. B.:



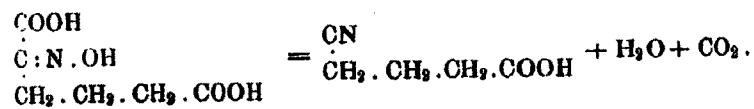
Die so erhaltenen α -Oximodicarbonsäuren erwiesen sich als identisch mit den durch Einwirkung von Aethylnitrit und Natriumalkoholat auf die β -Ketoncarbonsäureester direct erhaltenen Producten.

Dass die Bisnitroso- β -ketoncarbonsäureester im Gegensatz zu den gegen Alkali äusserst beständigen, tertiären Bisnitrosoketonen¹⁾ durch Alkali so leicht gespalten werden, wie sonst nur primäre und secundäre Bisnitrosoverbindungen²⁾, ist vielleicht so zu deuten, dass zu-

¹⁾ v. Baeyer, diese Berichte 28, 648.

²⁾ v. Baeyer, diese Berichte 20, 1078.

klung, denn die beim Erhitzen auf Schmelztemperatur eintretende Spaltung führte unter Abspaltung von Kohlensäure zu Körpern, die durch Alkalien unter Ammoniakentwicklung zu Glutarsäure resp. Adipinsäure verseift und so als Halbnitrile oder Monoamide dieser Säuren charakterisirt wurden. Deuteten schon die Eigenschaften dieser Spaltungsproducte (speciell ihre Leichtlöslichkeit in Aether und ihre Hygroskopität) und der bei der Spaltung der Oximidosäuren eintretende Gewichtsverlust, der dem für Abspaltung von je ein Molekül Kohlensäure und Wasser berechneten entspricht, auf das Vorliegen von Halbnitrilen hin, so wurde das dadurch noch wahrscheinlicher gemacht, dass die gleichen Producte auch bei Spaltung der Oximidosäuren durch gelindes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid erhalten wurden. Wenn auch durch die Analyse nur das aus α -Oximido-adipinsäure resultirende Spaltungsproduct, das im Gegensatz zu dem des Homologen krystallisirt erhalten wurde, mit Sicherheit als Halbnitril (der Glutarsäure) identificirt werden konnte, so sind doch zweifellos auch die Spaltungsproducte der α -Oximido-pimelinsäure und α -Oximido- β -methyladipinsäure (s. folg. Mittheilung) als Halbnitrile anzusprechen. Der Zerfall der α -Oximido-adipinsäure ist demnach durch folgende Formeln auszudrücken:



In wässriger Lösung sind die α -Oximidoderivate der Adipinsäure und Pimelinsäure bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei 60–70° beständig. Werden sie in Gegenwart von Wasser stärker erwärmt, so erleiden sie unter Abspaltung von Kohlensäure Zersetzung, die bei der Siedetemperatur des Wassers in kurzer Zeit beendet ist. Die dabei erhaltenen Producte sind identisch mit den durch Erhitzen der Oximidosäuren für sich erhaltenen, also Halbnitrile, die im Gegensatz zu der leichten Verseifbarkeit des bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α -Oximidoglutarsäure von Wolff erhaltenen Halbnitrils der Bernsteinsäure¹⁾ selbst bei längerem Kochen mit Wasser nicht verseift werden.

Die durch Reduction dieser α -Oximidosäuren gewonnene α -Amido-adipinsäure und α -Amidopimelinsäure sollen noch auf ihre Fähigkeit zu intramolekularer Lactambildung untersucht und in einer späteren Mittheilung beschrieben werden.

¹⁾ Wolff, Ann. d. Chem. 260, 106.

Experimentelles.

I. Nitrosirung des β -Ketopentamethylencarbonsäureäthylesters¹⁾.

Ueberführung in α -Oximidoadipinsäureester durch Aethylnitrit und Natriumäthylat.

(Hexanoxim-2-disäureäthylester.)

β -Ketopentamethylencarbonsäureäthylester (5 g) wurde mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Aethylnitrit (3 g) unter Eiskühlung gemischt, und die grün gefärbte Mischung allmählich unter Umschütteln in eine gleichfalls mit Eis gekühlte Lösung von 0.9 g Natrium (= 1 Atom-Gew. berechnet auf Aethylnitrit) in 20 ccm absolutem Alkohol eingegossen, wobei unter starker Wärmeentwicklung, der durch Kühlung möglichst entgegengewirkt werden muss, momentan Reaction eintritt. Die resultirende, bräunlich gefärbte Lösung blieb in gut verschlossenem Gefäss über Nacht stehen und hinterliess nach dem Abdunsten des Alkohols auf dem Wasserbad oder besser im Vacuumexsiccator einen undeutlich krystallinischen Rückstand, aus dem durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure α -Oximidoadipinsäureester als krystallinisch erstarrendes Oel abgeschieden wurde. In ätherischer Lösung durch Waschen mit Sodalösung von sauren Beimengungen befreit und nach dem Abdunsten des Aethers aus leicht flüchtigem Ligroin umkrystallisirt, wurde der α -Oximidoadipinsäureester in einer Ausbeute von ca. 60 pCt. der Theorie in farblosen Nadeln vom Schmp. 52—53° erhalten.

0.1833 g Sbst.: 0.3490 g CO₂, 0.1215 g H₂O. — 0.1894 g Sbst.: 10.7 ccm N (15°, 718 mm).

C₁₀H₁₇O₅N. Ber. C 51.95, H 7.36, N 6.06.

Gef. » 51.92, » 7.36, » 6.24.

In Wasser kaum löslich, wird der α -Oximidoadipinsäureester von allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln spielend leicht, schwerer nur von Ligroin gelöst. Unlöslich in Sodalösung, löst er sich in der berechneten Menge verdünnter Alkalilauge und wird aus der frisch bereiteten Lösung — aus welcher Kupfersulfatlösung das grüne Kupfersalz, Eisenchlorid das gelbbraune Eisensalz in Form harziger Niederschläge umfällen — durch Ansäuern unverändert wieder abgeschieden, bei längerem Stehen tritt Verseifung — vermuthlich zu nicht näher untersuchter Estersäure — ein.

α -Oximidoadipinsäure (Hexanoxim-2-disäure),

HOOC . C(: N.OH) . CH₂ . CH₂ . CH₂ . COOH,

wurde aus ihrem Ester durch Verseifen mit 3 Mol.-Gew. alkoholischem Kali erhalten. Zu ihrer Darstellung braucht aber der Oximidoadipin-

¹⁾ Der durch Condensation von Adipinsäureester dargestellte β -Ketopentamethylencarbonsäureester ist ein farbloses Oel vom Siedepunkt 108—110° bei 10 mm.

säureester nicht isolirt zu werden. Bequemer und ebenso glatt erhält man die Oximidosäure, wenn man das durch Einwirkung von Aethylnitrit und Natriumalkoholat auf den Ketocarbonsäureester erhaltene Reactionsproduct direct mit überschüssigem Alkali versetzt und stehen lässt oder erwärmt. Zur Isolirung der Oximidosäure wurde das von Alkohol auf dem Wasserbad befreite und unter Vermeidung zu starker Erwärmung mit Schwefelsäure angesäuerte Reactionsproduct zweckmässig nach Sättigen mit Ammoniumsulfat mit Aether wiederholt extrahirt. Die über Natriumsulfat getrockneten Aetherauszüge hinterliessen bei vorsichtigem Abdunsten des Aethers die Oximidosäure als bräunliche Krystallmasse. Die durch Umkrystallisiren aus dem 3—4-fachen Gewicht Wasser von 60° in rein weissen Kryställchen in einer Ausbeute von etwa 60 pCt. der Theorie erhaltene, eventuell durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte α -Oximido adipinsäure schmilzt bei 151—152° unter Gasentwicklung. Sie ist schwer löslich in Aether, Benzol und kaltem Wasser, löst sich in 2—3 Theilen Wasser von 60° und sehr leicht in Alkohol.

In der Lösung erzeugt Eisenchlorid eine braurothe Färbung.

0.2040 g Subst.: 0.3073 g CO₂, 0.0963 g H₂O. — 0.2512 g Subst.: 18.1 ccm N (14°, 717 ccm).

C₈H₉O₃N. Ber. C 41.14, H 5.14, N 8.00.

Gef. » 41.08, » 5.24, » 7.99.

Titration: 0.2275 g brauchten 26.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge statt berechnet 26.0 ccm.

Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure wurde die α -Oximido adipinsäure auch nach 24-stündigem Stehen durch Zusatz von Eis unverändert wieder abgeschieden; in ihr liegt also die stabile Form vor.

Salze der α -Oximido adipinsäure.

Das neutrale Kaliumsalz hinterbleibt beim Eindampfen der mit Kalilauge neutralisirten Lösung der Säure als halb feste, an der Luft zerfliessliche Masse. Aus seiner Lösung fällt Silbernitrat ein krystallinisches, mässig lichtempfindliches Silbersalz, das beim Kochen mit Wasser geschwärzt wird und im trocknen Zustand beim Erhitzen auf etwa 100° schwach verpufft. Kupfersulfat giebt einen grünen Niederschlag des Kupfersalzes, durch Chlorbaryum entsteht keine Fällung.

Auch nach Zusatz der Hälfte des zur Neutralisation erforderlichen Alkalis, also in Form des sauren Alkalisalzes, ist die α -Oximido adipinsäure beim Kochen mit Wasser beständig. Die Lösung des beim Eindampfen als krystallinische, hygroskopische Masse erhaltenen, sauren Kaliumsalzes wird durch Chlorbaryum nicht gefällt, Kupfersalze erzeugen eine tief dunkelgrün gefärbte Lösung des sauren

Kupfersalzes, das auch beim Versetzen der freien Säure mit Kupferacetatlösung entsteht.

Besonders charakteristisch ist das saure Silbersalz, das durch Silbernitrat aus der Lösung des sauren Alkalisalzes, aber auch aus der Lösung der freien Säure als krystallinischer, lichtbeständiger, weisser Niederschlag gefällt wird, sich unzersetzt aus viel siedendem Wasser umkrystallisiren und bei 120° trocken lässt.

0.2280 g Sbst.: 0.0848 g Ag.

$C_6H_5O_5NAg$. Ber. Ag 38.29. Gef. Ag 38.03.

Spaltung der α -Oximido adipinsäure:
Halbnitril der Glutarsäure = γ -Cyanbuttersäure
(Pentannitrilsäure).

Beim Erhitzen der α -Oximido adipinsäure auf ihre Schmelztemperatur tritt Zerfall ein unter Gasentwicklung und Hinterlassung eines schwach bräunlich gefärbten Rückstandes, der, durch Aufnehmen in absolutem Aether von Spuren schwer löslicher Antheile (Glutaminsäure oder Glutarimid) befreit, nach dem Abdunsten des Aethers bei längerem Verweilen im Exsiccator strahlig krystallinisch erstarrt. Der bei quantitativem Verfolg dieser Spaltung constatirte Gewichtsverlust entsprach dem für Abspaltung von je einem Molekül Kohlensäure und Wasser und Bildung des Halbnitrils der Glutarsäure (γ -Cyanbuttersäure) berechneten.

1.0420 g verloren beim Erhitzen auf 160° 0.3544 g = 34.01 pCt. —
1.0850 g verloren beim Erhitzen auf 150–160° 0.3950 g = 36.81 pCt. —
Ber. für Abspaltung von $CO_2 + H_2O$: 35.43 pCt (für CO_2 : 25.14 pCt.).

Das als Rückstand bleibende Spaltungsproduct wurde durch Abpressen auf Thon unter Abschluss der Luftfeuchtigkeit in farblosen Krystallblättchen erhalten, die an feuchter Luft schnell zerfiessen. Es zeigt Säurecharakter, ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, schwer in leicht flüchtigem Ligroin, und konnte durch langsames Verdunsten einer mit Ligroin versetzten ätherischen Lösung im Exsiccator in Form spiessiger Krystallaggregate erhalten werden. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen liessen, zusammen mit seiner Verseifbarkeit zu Glutarsäure, keinen Zweifel, dass in ihm das Halbnitril der Glutarsäure (= γ -Cyanbuttersäure) — für das Monoamid der Glutarsäure berechnet sich: C 45.80, H 6.87, N 10.69) — vorliegt.

0.2193 g Sbst.: 0.4260 g CO_2 , 0.1962 g H_2O . — 0.2229 g Sbst.: 24.3 ccm N (8°, 707 mm).

$C_6H_7O_2N$. Ber. C 58.09, H 6.19, N 12.39.

Gef. » 52.98, » 6.59, » 12.29.

Der Schmelzpunkt, dessen genaue Bestimmung durch die ausserordentliche Hygroskopität des Körpers sehr erschwert wird, wurde bei etwa 45° beobachtet.

Das durch Neutralisation der γ -Cyanbuttersäure mit Baryumcarbonat dargestellte Baryumsalz hinterließ beim Eindunsten seiner Lösung als zähe, gummiartige, in Wasser leicht lösliche Masse, die beim Verreiben mit Alkohol krystallinisch wurde, aber an feuchter Luft schnell wieder gummiartige Consistenz annahm.

Das aus seiner mässig verdünnten Lösung durch Silbernitrat als flockiger, weisser Niederschlag gefällte Silbersalz war nicht ohne theilweise Verharzung aus heissem Wasser umkrystallisirbar. Das mittels Kupfercarbonat dargestellte Kupfersalz wurde in tiefblauen Kryställchen erhalten, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Die durch etwa 1-stündiges Kochen mit verdünnter Natronlauge bewirkte Verseifung führte unter Ammoniakentwicklung zu Glutarsäure, die — nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroin direct in reinem Zustand von Schmp. 97° erhalten — durch die Analyse identificirt wurde:

0.1297 g Sbst.: 0.2160 g CO_2 , 0.0720 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 45.45, H 6.06.

Gef. » 45.42, » 6.17.

Bei einem Versuch, in dem Spaltungsproduct der α -Oximido adipinsäure die Nitrilgruppe durch Behandlung mit Hydroxylamin nachzuweisen, wurde neben einer nicht krystallisirenden Säure, in welcher durch die charakteristische rothe Eisenchloridreaction und das grüne Kupfersalz die Amidoximgruppe erkennbar war, eine geringe Menge eines in Wasser und Alkohol schwer, in Aether kaum löslichen Körpers vom Schmp. 196° erhalten, der sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem von Garny (diese Berichte 24, 3431) aus Trimethyleneyanid und Hydroxylamin erhaltenen Glutarimidoxim erwies.

Wie durch Erhitzen in trockenem Zustand wird die α -Oximido adipinsäure auch durch gelindes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und durch Kochen mit Wasser unter Gasentwicklung und Bildung von γ -Cyanbuttersäure gespalten.

In kaltem Essigsäureanhydrid löst sich die α -Oximido adipinsäure erst bei längerem Stehen unter Bildung eines nicht näher untersuchten Acetylderivates auf. Wird sie aber nach Uebergiessen mit Essigsäureanhydrid (etwa 2 Gewichtstheilen) gelinde erwärmt, so geht sie unter lebhafter Gasentwicklung schnell in Lösung. Die bis zur Beendigung der Gasentwicklung einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmte Lösung hinterlässt nach Verdunsten des überschüssigen Essigsäureanhydrids im Exsiccator einen allmählich krystallinisch erstarrenden Rückstand, der sich als identisch mit der durch Erhitzen der α -Oximido adipinsäure erhaltenen γ -Cyanbuttersäure erweist.

Wird die α -Oximido adipinsäure mit Wasser erwärmt, so tritt eine bei etwa 75° beginnende, mit weiterer Temperatursteigerung lebhafter

werdende Kohlensäureentwicklung ein, die beim Kochen in kurzer Zeit ihr Ende erreicht. Die nun keine unveränderte Oximidosäure mehr enthaltende Lösung hinterlässt beim Abdampfen auf dem Wasserbad ein Oel, das im Exsiccator allmählich krystallinisch erstarrt und mit dem durch Erhitzen der α -Oximidoadipinsäure erhaltenen Spaltungsproduct, γ -Cyanbuttersäure, identisch ist. Weitere Verseifung, die nach Wolff beim Kochen der α -Oximidoglutarinsäure leicht eintritt und hier zu Glutaraminsäure resp. zum sauren Ammoniumsalz der Glutarinsäure führen müsste, wurde auch durch mehrstündiges Kochen der zunächst entstandenen Lösung von γ -Cyanbuttersäure nicht bewirkt. Erst als die durch Spaltung der α -Oximidoadipinsäure entstandenen Producte (γ -Cyanbuttersäure, Wasser und Kohlensäure) mit einander mehrere Stunden auf 190° erhitzt wurden, war die bei der Spaltung zunächst gebildete γ -Cyanbuttersäure durch das zugleich entstandene Wasser verseift unter Bildung von Glutarimid, das durch seinen Schmelzpunkt (152°) und seine Löslichkeitsverhältnisse (Schwerlöslichkeit in Alkohol und Aether, Leichtlöslichkeit in Wasser) leicht identificirt werden konnte.

Einwirkung von Aethylnitrit auf β -Ketopentamethylencarbonsäureester in Gegenwart von Salzsäure oder Acetylchlorid: Bisnitroso- β -ketopentamethylencarbonsäureester.

Wird β -Ketopentamethylencarbonsäureester mit rohem, nach Dunstan und Drymond¹⁾ oder Wallach dargestelltem Aethylnitrit unter Eiskühlung gemischt, so nimmt die Mischung momentan eine intensiv blaugrüne Färbung an und scheidet nach einiger Zeit, schneller bei Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure oder Acetylchlorid, farblose Kryställchen ab, deren Menge sich bei längerem Stehen allmählich vermehrt.

Zur Darstellung dieser, weiterhin als Bisnitroso- β -ketopentamethylencarbonsäureester charakterisirten Verbindung wurde zweckmässig in folgender Weise verfahren: Je 10 g Ketoncarbonsäureester wurden mit 6–7 g Aethylnitrit (ber. 5 g) unter Eiskühlung gemischt, die momentan tief blaugrün gefärbte Mischung mit einigen Tropfen Acetylchlorid versetzt und in gut verschlossenem Gefäss in der Kälte stehen gelassen. Die beste Ausbeute an Bisnitrosoverbindung wurde erhalten, wenn die allmählich die ganze Masse erfüllenden Krystalle nach 10–15-stündigem Stehen durch Absaugen und wiederholtes Auswaschen mit Aether von der nun schwach grünlich gefärbten Mutterlauge getrennt wurden; sie schwankte auch bei Einhaltung der gleichen Bedingungen zwischen 60 und 80 pCt. der Theorie und verschlechterte

¹⁾ Diese Berichte 21, Ref. 515.

sich — offenbar unter Spaltung der Bisnitrosoverbindung — wenn diese nach Verschwinden der Grünfärbung noch längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung gelassen wurde.

Die Mutterlauge ergab bei der Verseifung mit Alkali rohe α -Oximido adipinsäure, die in ihr wohl in Form ihres Esters enthalten und durch Spaltung des intermediär gebildeten Nitroso-Ketoncarbonesters entstanden ist.

In Aether, Alkohol, Methylalkohol, Benzol und Essigester ist der Bisnitroso- β -ketopentamethylencarbonsäureester sehr schwer löslich, auch Chloroform löst nur wenig leichter; aus der Chloroform-Lösung wird er durch Zusatz von Methylalkohol in Form feiner Kryställchen zum Theil ausgefällt.

Wird eine in der Kälte dargestellte, farblose, oder doch nur ganz schwach gefärbte Lösung in einem dieser Lösungsmittel vorsichtig erwärmt, so tritt, offenbar in Folge theilweiser Dissociation der Bisnitrosoverbindung, deutlich blaugrüne Färbung ein, die beim Erkalten allmählich verschwindet und beim Erwärmen wieder erscheint. Stärkeres Erwärmen, z. B. der Benzollösung auf die Siedetemperatur des Benzols, bewirkt unter intensiver Grünfärbung und Auftreten brauner Dämpfe weitgehende Zersetzung. Im Hinblick auf diese leichte Zersetzbarkeit wurde vom Umkrystallisiren abgesehen, zumal sich das direct erhaltene, gut mit Aether gewaschene Product bei der Analyse als reiner Bisnitroso- β -ketopentamethylencarbonsäureester erwies.

0.1881 g Subst.: 0.3470 g CO_2 , 0.1006 g H_2O . — 0.1635 g Subst.: 11.8 cm N (13° , 718 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 51.89, H 5.95, N 7.57.
Gef. » 51.69, » 6.10, » 7.75.

Der Schmelzpunkt lässt sich bei schnellem Erhitzen ziemlich scharf beobachten, nach vorübergehender Grünfärbung tritt bei 114° unter lebhafter Gasentwicklung Zersetzung ein.

Im Gegensatz zu α -Oximido adipinsäure und ihrem Ester giebt die Bisnitrosoverbindung die Liebermann'sche Nitrosoreaction mit grosser Schärfe: Bei gelindem Erwärmen mit überschüssigem Phenol und einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure entsteht eine violette Schmelze, deren Farbe beim Eingiessen in Wasser in Hellroth und beim Uebersättigen mit Kalilauge in Tiefblau umschlägt.

Spaltung des Bisnitroso- β -ketopentamethylencarbon- säureesters durch Alkali.

Wird der Bisnitroso- β -ketoncarbonensäureester mit wässrigem Alkali übergossen, so ist zunächst keinerlei Einwirkung bemerkbar, erst ganz allmählich tritt Umsetzung ein, die unter Spaltung des Bisnitrosokörpers zu völliger Lösung führt. Viel schneller erfolgt diese Spaltung durch Alkali in alkoholischer Lösung. Wird der Bisnitroso-

körper mit alkoholischem Kali (etwa 6 Mol.-Gew. Kalilauge enthaltend) übergossen, so resultirt unter starker Erwärmung in kurzer Zeit eine bräunlich gefärbte Lösung, die nach kurzem Erwärmen am Rückflusskühler durch Abdampfen von Alkohol befreit, vorsichtig angesäuert und ausgeäthert in annähernd berechneter Ausbeute α -Oximido adipinsäure vom Schmp. 151—152° lieferte, die sich als völlig identisch mit der auf anderem Wege erhaltenen erwies.

0.2522 g Sbst.: 18.2 ccm N (12°, 715 mm).

$C_8H_9O_3N$. Ber. N 8.00. Gef. N 8.06.

Spaltung des Bisnitroso- β -ketopentamethylencarbonsäureesters mit Natriumalkoholat

führte zum α -Oximido adipinsäureester. 1.5 g Bisnitrosoverbindung wurden, in 2 ccm absolutem Alkohol suspendirt, mit einer Lösung von 0.2 g Natrium (= 1 Mol.-Gew.) in 5 ccm absolutem Alkohol versetzt. Dabei trat unter Erwärmung und geringer Braunfärbung in kurzer Zeit Lösung ein. Die nun noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmte Lösung hinterliess beim Abdunsten des Alkohols im Vacuum-Exsiccator einen bräunlichen, halbfesten Rückstand, aus dem durch Zerlegung mit Schwefelsäure, Ausäthern, Waschen mit Sodalösung und Abdampfen des Aethers fast reiner α -Oximido adipinsäureester in annähernd theoretischer Ausbeute erhalten wurde. Durch Umkrystallisiren aus leichtflüchtigem Ligroin wurde er in farblosen Krystallen erhalten, die genau den gleichen Schmelzpunkt (51—52°), wie der mittels Aethylnitrit und Natriumäthylat aus dem Ketonester direct erhaltene α -Oximido adipinsäureester zeigten.

0.1287 g Sbst.: 7.4 ccm N (12°, 712 mm).

$C_{10}H_{17}O_5N$. Ber. N 6.06. Gef. N 6.38.

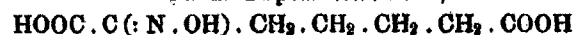
Spaltung des Bisnitroso- β -ketopentamethylencarbonsäureesters durch Salzsäure.

Von verdünnter oder concentrirter, wässriger Salzsäure wird die Bisnitrosoverbindung selbst bei längerem Stehen und Erwärmen nicht merklich angegriffen. Auch als 1 g Bisnitrosokörper mit ca. 7 g bei 0° gesättigter, absolut alkoholischer Salzsäure übergossen wurden, trat nur sehr langsam Einwirkung ein, die nach sechstägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur trotz häufigem Umschütteln noch nicht zu völliger Lösung geführt hatte. Die nun von unverändertem Bisnitrosokörper getrennte, dunkel gefärbte Lösung schied bei Zusatz von Eis ein Oel ab, dessen ätherische Lösung nach Entfernung geringer Mengen eines sodalöslichen Oels an verdünnte Natronlauge etwas α -Oximido adipinsäureester abgab und nach Entfernung dieser alkalilöslichen Bestandtheile ein Oel hinterliess, das sich beim Er-

wärmen mit Silbernitrat und concentrirter Salpetersäure als chlorhaltig erwies und wohl als chlorirter Ketopentamethylencarbonsäureester anzusprechen ist. Die als primäres Spaltungsproduct anzunehmende Bisnitrosylsäure konnte nicht gefasst werden.

II. Nitrosirung des β -Ketoexamethylencarbonsäureesters.

α -Oximidopimelinsäure,



(= Heptanoxim-2-disäure).

Die in ganz analoger Weise wie beim β -Ketopentamethylencarbonsäureester durchgeführte Spaltung des β -Ketoexamethylencarbonsäureesters mit Aethylnitrit und Natriumalkoholat lieferte den α -Oximidopimelinsäureester als schwach gefärbtes, alkalilösliches, sodaunlösliches, dickes Oel, das nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Die durch Verseifung des direct erhaltenen Reactionsproductes oder des isolirten Oximidosäureesters erhaltene α -Oximidopimelinsäure erwies sich in allen Eigenschaften als völliges Analogon der α -Oximido adipinsäure. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus etwa zwei Theilen Wasser von 60° bei 142—143° unter Gasentwicklung, ist schwer löslich in Aether, Benzol und kaltem Wasser, leichter in Alkohol, und zeigt wie ihr Homologes mit Eisenchlorid rothbraune Färbung.

0.2076 g Sbst.: 0.3385 g CO₂, 0.1110 g H₂O. — 0.1865 g Sbst.: 12.4 ccm N (10°, 710 mm).

C₇H₁₁O₅N. Ber. C 44.44, H 5.82, N 7.41.

Gef. » 44.47, » 5.94, » 7.43.

Die Salze der α -Oximidopimelinsäure sind denen der α -Oximido adipinsäure völlig analog. Besonders charakteristisch ist auch hier das durch directe Umsetzung der freien Säure mit Silbernitrat als farbloser, krystallinischer Niederschlag entstehende saure Silbersalz, das gleiche Beständigkeit wie das der α -Oximido adipinsäure zeigt und beim Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser in flimmernden Kryställchen erhalten wird.

0.2380 g Sbst.: 0.0850 g Ag.

C₇H₁₀O₅N. Ag. Ber. Ag 36.48. Gef. Ag 36.88.

Die ebenso wie bei der α -Oximido adipinsäure verlaufenden Spaltungen der α -Oximidopimelinsäure durch Erhitzen auf Schmelztemperatur, durch Erwärmen mit Wasser oder mit Essigsäureanhydrid führten zu mit einander identischen Producten, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Bei Verseifung mit Alkalien lieferten sie direct reine Adipinsäure von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen und dem Schmp. 150°.

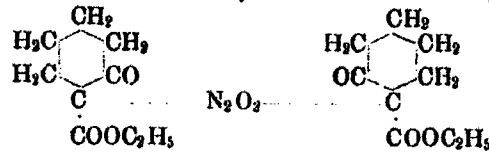
0.1967 g Sbst.: 0.3536 g CO₂, 0.1219 g H₂O.
 C₈H₁₀O₄. Ber. C 49.31, H 6.85.
 Gef. » 49.03, » 6.88.

Der bei der Spaltung der α -Oximidopimelinsäure eintretende Gewichtsverlust entspricht dem für Abspaltung von je 1 Mol. Kohlensäure und Wasser berechneten:

1.0125 g α -Oximidopimelinsäure verloren bei Spaltung durch Erhitzen auf 150–160° 0.3300 g = 32.59 pCt. an Gewicht, während sich für Abspaltung von CO₂ + H₂O ein Verlust von 32.80, für Abspaltung von CO₂ ein solcher von 24.84 pCt berechnet.

Dieser Verlauf der Spaltung lässt, zusammen mit den Eigenschaften des resultierenden Productes — speciell seiner Leichtlöslichkeit in Aether —, keinen Zweifel, dass es analog dem Spaltungsproduct der α -Oximidoadipinsäure als Halbnitril der Adipinsäure = δ -Cyanvaleriansäure aufzufassen ist. Baryumsalz und Silbersalz zeigen gleiche Eigenschaften wie die der γ -Cyanbuttersäure.

Bisnitroso- β -keto-hexamethylencarbonsäureäthylester.



Bei der Mischung von β -Keto-hexamethylencarbonsäureester mit etwas mehr als ein Mol.-Gew. Aethylnitrit trat eine ganz intensiv reinblaue Färbung auf, die unter Abscheidung farbloser Kryställchen der Bisnitrosoverbindung langsam — schneller nach Zusatz einiger Tropfen Acetylchlorid — verblasste. Die an Bisnitrosokörper erhaltene Ausbeute betrug unter den beim Ketopentamethylcarbonsäureester eingehaltenen Versuchsbedingungen nur etwa 30 pCt. der Theorie und konnte auch durch Abänderung derselben nicht erhöht werden, was vielleicht auf etwas leichtere Löslichkeit und dadurch verursachte weitere Spaltung des Bisnitrosokörpers gegenüber dem des β -Keto-pentamethylencarbonsäureesters zurückzuführen ist. Aus der von dem Bisnitrosokörper durch Absaugen getrennten Mutterlange konnte durch Verseifen mit Alkali α -Oximidopimelinsäure in reichlicher Menge erhalten werden. Der Bisnitroso- β -keto-hexamethylencarbonsäureäthylester schmilzt nach vorheriger Grünfärbung ziemlich scharf bei 110° unter Gasentwicklung und Zersetzung. In Aether, Alkohol, Benzol und namentlich Chloroform ist er etwas leichter löslich als der Bisnitroso- β -ketopentamethylencarbonsäureester, mit dem er im Uebrigen völlig analoges Verhalten zeigt.

0.1900 g Sbst.: 12 ccm N (9°, 713 mm).

0.1925 g Sbst.: 0.3833 g CO₂, 0.1125 g H₂O.

C₁₈H₂₆O₈N₂. Ber. C 54.27, H 6.53, N 7.04.
 Gef. » 54.30, » 6.49, » 7.12.

Gegen Wasser und wässrige Mineralsäuren sehr beständig, wird die Bisnitrosoverbindung durch Alkali in völlig analoger Weise gespalten, wie bei ihrem Homologen beschrieben. Spaltung mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung führte zu dem auch auf diesem Wege nicht krystallisiert erhaltenen Oximidopimelinsäureester, durch dessen Verseifung oder direct durch Einwirkung von wässrigem resp. alkoholischem Alkali auf die Bisnitrosoverbindung α -Oximidopimelinsäure in guter Ausbeute erhalten wurde. Sie erwies sich als völlig identisch mit der durch Aethylnitrit und Natriumalkoholat aus dem Ketonester direct erhaltenen Säure.

0.1707 g Sbst.: 0.2780 g CO₂, 0.0913 g H₂O.

C₇H₁₁O₅N. Ber. C 44.44, H 5.82.

Gef. » 44.42, » 5.94.

87. W. Dieckmann und A. Groeneveld:

**Ueber Nitrosirungsproducte und Constitution des durch
Condensation von β -Methyladipinsäureester entstehenden
Methyl- β -ketomethylencarbonsäureesters.**

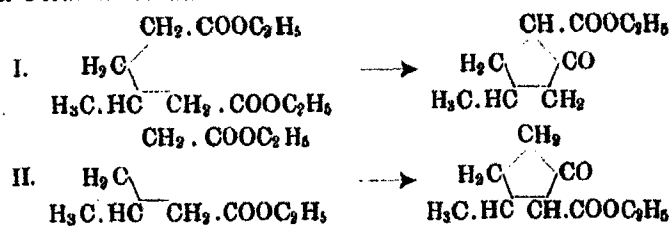
[Mith. aus dem chem. Laborat. der K. Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

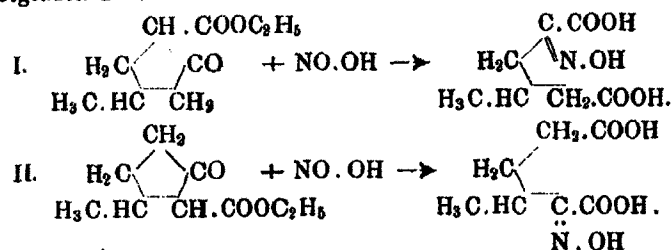
Wie bereits an anderer Stelle¹⁾ kurz erwähnt, hat der Eine von uns die von ihm am Adipinsäureester und Pimelinsäureester aufgefundene intramolekulare Condensation zu cyclischen β -Ketoncarbonsäureestern auf den Ester der nach Semmler durch Oxydation von Pulegon leicht zugänglichen β -Methyladipinsäure übertragen und so den Methyl- β -ketopentamethylencarbonsäureester erhalten. Bei dem Studium der aus demselben erhaltenen Derivate war es erwünscht, Einblick in die Constitution dieses Ketoncarbonsäureesters zu gewinnen. Während nämlich die intramolekulare Condensation von Adipinsäureester und Pimelinsäureester zu cyclischen β -Ketoncarbonsäureestern führt, deren Constitution schon durch ihre Bildungsweise eindeutig bestimmt ist, können bei der intramolekularen Condensation des β -Methyladipinsäureesters zwei isomere cyclische β -Ketoncarbonsäureester entatehen, je nachdem bei der Condensation das in β - oder γ -Stellung zum Methyl stehende Carbonyl zur Ringschliessung und

¹⁾ Dieckmann, diese Berichte 30, 1453.

Bildung der Ketongruppe herangezogen wird, wie das aus den folgenden Formeln ersichtlich ist:



Weder durch Ketonspaltung noch durch Säurespaltung war die Entscheidung zwischen beiden Formeln möglich, da aus beiden Isomeren die gleichen Producte (β -Methylketopentamethylen und β -Methyladipinsäure) entstehen. Ein Mittel zu dieser Entscheidung bot sich jedoch in der Spaltung mit salpetriger Säure. Bei dieser Spaltung mussten die isomeren Methyl- β -ketopentamethylen-carbonsäureester zu verschiedenen α -Oximido- β -methyladipinsäuren führen, die sich durch die relative Stellung der Oximido- und Methyl-Gruppe unterscheiden, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist:



Jede dieser stellungsisomeren α -Oximido- β -methyladipinsäuren sollte dann weiter nach Analogie mit dem Verhalten schon bekannter α -Oximido-carbonsäuren über die entsprechenden Halbnitrile in Methylglutarsäure überführbar sein, und zwar musste die Oximidosäure der Formel I β -Methylglutarsäure, die der Formel II α -Methylglutarsäure liefern.

Rückschliessend war dann in dem der Spaltung unterworfenen Keton-carbonsäureester durch die Bildung von β -Methylglutarsäure ein Ketonester der Constitution I, durch die Bildung von α -Methylglutarsäure ein Ketonester der Constitution II nachgewiesen.

Diese Reactionsfolge war nun in der That in ganz analoger Weise durchführbar, wie in der vorstehenden Mittheilung für β -Ketopentamethylen- und β -Keto-hexamethylen-Carbonsäureester beschrieben ist. Bei Ausführung dieser Reactionen unter Benutzung des V. Meyer'schen Nitrosirungsverfahrens war der Eine von uns ¹⁾ schon vor längerer

¹⁾ Dieckmann, Habilitationsschrift (München 1898).

Zeit zu einer Methylglutarsäure gelangt, deren Schmelzpunkt (83°) auf das Vorliegen von β -Methylglutarsäure hinwies. Wir haben nun durch weitere Versuche mit Sicherheit festgestellt, dass der durch Condensation von β -Methyladipinsäureester erhaltene Methyl- β -ketopentamethylencarbonsäureester vorwiegend den Ester der Constitution I enthält, dass in ihm aber neben diesem auch der isomere Ester — wenn auch in untergeordneter Menge — vorhanden ist.

Alle Versuche, das Mengenverhältniss der beiden Isomeren genau zu ermitteln, scheiterten daran, dass einerseits die Spaltung durch Nitrosirung nicht völlig glatt durchführbar war und andererseits eine genaue Trennung und quantitative Bestimmung der isomeren Methylglutarsäuren nicht erreicht wurde.

Unsere auf möglichst glatte Durchführung der Nitrosirung hienzielenden Versuche führten zur Auffindung des Bisnitrosomethyl- β -ketopentamethylencarbonsäureesters, dessen auf ganz analoge Weise erhaltene Homologen in der vorhergehenden Mittheilung beschrieben sind.

Bessere Resultate als nach der V. Meyer'schen und Hantzsch'schen Nitrosirungsmethode wurden durch Verwendung von Aethylnitrit und Natriumäthylat erzielt. Die so als Hauptproduct in einer Ausbeute von etwa 55 pCt. der Theorie erhaltene α -Oximido- β -methyladipinsäure lieferte eine Methylglutarsäure, die durch ihren Schmelzpunkt und durch Condensation ihres Esters mit Oxalsäureester zu 4-Methyl-1.2-diketopentamethylen-3.5-dicarbonsäureester als β -Methylglutarsäure identificirt wurde.

Im Hinblick auf den ausserordentlich glatten Verlauf dieser Oxal-ester-Condensation — bei der, wie früher¹⁾ gezeigt worden ist, α -Methylglutarsäureester kein krystallisirendes Condensationsproduct liefert — lag in ihr nun auch ein Mittel vor, in dem ohne weitere Reinigung erhaltenen Methylglutarsäureester den Gehalt an β -Methylglutarsäureester wenigstens annähernd zu bestimmen.

Diese Bestimmung, die freilich von der Voraussetzung ausgeht, dass die isomeren Methyl- β -ketopentamethylencarbonsäureester bei der Nitrosirung auch quantitativ gleiches Verhalten zeigen, führte zu dem Schluss, dass der durch Condensation des β -Methyladipinsäureesters erhaltene β -Ketoncarbonsäureester seiner Hauptmenge nach aus dem β -Methylglutarsäure liefernden Ketoncarbonsäureester der Formel I besteht. Für das so nur indirect nachgewiesene Vorhandensein des isomeren Ketoncarbonsäureesters der Constitution II konnte ein weiterer Anhalt auf folgendem Wege erbracht werden.

Wäre der durch Condensation des β -Methyladipinsäureesters erhaltene Ketoncarbonsäureester einheitlich, so müsste wie bei dem

¹⁾ Dieckmann, diese Berichte 32, 1932.

zweifellos einheitlichen β -Ketopentamethylencarbonsäureester der durch Einwirkung von Aethylnitrit und Natriumäthylat aus dem Ketonester direct erhaltene Oximidoester identisch mit dem durch Spaltung der Bisnitrosoverbindung entstehenden sein. Nun zeigte sich aber, dass der durch Spaltung der Bisnitrosoverbindung (mit Natriumäthylat) erhaltene Oximidoester einen um mehrere Grade höheren Schmelzpunkt besass, als der direct erhaltene. Da im Hinblick auf die völlige Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen α -Oximidoadipinsäureester die Annahme von Stereoisomerie ausgeschlossen erscheint, so muss unserem Dafürhalten nach die Schmelzpunktdifferenz der auf verschiedenen Wegen dargestellten α -Oximido- β -methyladipinsäureester auf verschiedenen Reinheitsgrad zurückgeführt werden. Nun entsteht die den Oximidoester von höherem Schmelzpunkt liefernde Bisnitrosoverbindung aus dem Ketoncarbonsäureester in einer Ausbeute von nur etwa 30 pCt. der Theorie, während der Rest des Ketoncarbonsäureesters der Spaltung in α -Oximido- β -methyladipinsäureester und weiterer Zersetzung anheimfällt. Unter diesen Verhältnissen ist wohl die Annahme berechtigt, dass vorwiegend oder ausschliesslich das den Hauptbestandtheil des Ketoncarbonsäureesters bildende Isomere I in Form der Bisnitrosoverbindung zur Abscheidung gelangt, während das in geringerer Menge vorhandene Isomere — wenn auch an sich zweifellos zur Bildung einer Bisnitrosoverbindung befähigt — gleichzeitig mit der Hauptmenge des Ersteren zum grössten Theil oder ganz weiterer Spaltung anheimfällt oder in Form der Bisnitrosoverbindung in der Mutterlauge gelöst bleibt. Nach dieser Annahme findet also durch Vermittlung der Bisnitrosoverbindung eine Auslese zwischen den isomeren Ketoncarbonsäureestern statt, und der durch Vermittlung der Bisnitrosoverbindung erhaltene höher schmelzende Oximido- β -methyladipinsäureester wäre aufzufassen als Oximidoester I von völliger Einheitlichkeit oder doch von grösserer Reinheit als der direct erhaltene, bei dessen Darstellung eine Auslese zwischen den Isomeren nicht oder doch nicht in gleichem Masse anzunehmen ist. Da beide Oximidoester bei der Verseifung im Wesentlichen die Oximidosäure der Constitution I liefern, so wird die Schmelzpunktdifferenz offenbar nur durch geringe Beimengung des isomeren Esters bedingt, dessen Abtrennung durch Umkrystallisiren nur in Folge der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse nicht ausführbar ist.

Die auffallende Thatsache, dass auch die aus Methyl- β -ketopentamethylencarbonsäureester verschiedener Darstellungen erhaltenen Oximido- β -methyladipinsäureester stets unter sich gleichen Schmelzpunkt zeigten, wenn nur zu ihrer Darstellung der gleiche Weg eingeschlagen wurde, ist wohl so zu deuten, dass bei der Condensation des β -Methyladipinsäureesters zum β -Ketoncarbonsäureester die

beiden möglichen Isomeren immer in fast constantem Mengenverhältnis entstehen.

Das Resultat unserer Untersuchung lässt sich demnach kurz dahin zusammenfassen, dass in dem durch Condensation des β -Methyladipinsäureesters gebildeten Methyl- β -ketopentamethylencarbonsäureester ein Gemisch beider theoretisch möglichen Isomeren vorliegt, dessen Hauptmenge das der Formel I entsprechende Isomere bildet. Ist damit zugleich erwiesen, dass auch die aus dem Ketonester erhaltenen Derivate nicht völlig einheitlich sind, so scheint doch der Schluss berechtigt, dass die aus ihnen durch wiederholtes Umkrystallisiren erhaltenen Producte — sofern nicht die Löslichkeitsverhältnisse allzu ungünstig sind — einheitliche Abkömmlinge des Ketoncarbonsäureesters der Formel I darstellen. Das gilt — wie besonders nachgewiesen wurde — speciell für die durch Umkrystallisiren des Nitrosirungsproductes erhaltene α -Oximido- β -methyladipinsäure und die aus demselben durch Reduction erhaltenen Producte, über die demnächst berichtet werden soll.

Der für die Condensation des β -Methyladipinsäureesters festgestellte Reactionsverlauf lässt vermuthen — so weit Analogieschlüsse zulässig sind —, dass auch bei ähnlichen unsymmetrischen Dicarbonsäureestern, z. B. dem von Einhorn¹⁾ zwecks Synthese des Menthons condensirten β -Methylpimelinsäureester, die Ringschließung in beiden theoretisch möglichen Richtungen eintritt.

Experimentelles.

α -Oximido- β -methyladipinsäureester aus Methyl- β -ketopentamethylencarbonsäureester.

In Analogie mit dem von Hantzsch und Wohlbrück²⁾ beim Propionylpropionsäureester angewandten Nitrosirungsverfahren wurde die Spaltung des Methyl- β -ketopentamethylencarbonsäureesters³⁾ durch salpetrige Säure zunächst in folgender Weise ausgeführt: In die mit der berechneten Menge Natriumäthylat versetzte, absolut alkoholische Lösung des β -Ketoncarbonsäureesters wurde unter Kühlung gasförmige salpetrige Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure $s = 1.35$) bis

¹⁾ Chem.-Ztg. 1897, 534.

²⁾ Diese Berichte 20, 1320.

³⁾ Der zur Untersuchung angewandte Methyl- β -ketopentamethylencarbonsäureester, durch Condensation von β -Methyladipinsäureester durch Natrium gewonnen, ist wie seine Analogon ein farbloses Oel (Sdp. 12 mm, 112–113°) von schwachem, Acetessigester-ähnlichem Geruch. Es soll über ihn im Zusammenhang mit den anderen cyclischen β -Ketoncarbonsäureestern an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

zum Eintritt neutraler oder schwach saurer Reaction eingeführt. Der beim Abdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade oder besser im Exsiccator hinterbleibende, bräunliche Rückstand schied beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ein Oel ab, das nach dem Waschen seiner ätherischen Lösung mit Soda und Abdunsten des Aethers grösstentheils erstarrte. Nach Entfernung anhaftenden Oels durch Aufstreichen auf Thon und Umkrystallisiren aus leicht flüchtigem Ligroin zeigte der in einer Ausbeute von 25—30 pCt. der Theorie erhaltene α -Oximido- β -methyladipinsäureester den Schmp. 59—60°, der sich bei wiederholtem Umkrystallisiren aus dem gleichen Lösungsmittel nicht änderte und auch constant blieb, als der Oximidoester aus seiner, zur Entfernung eventuell anhaftender, den Schmelzpunkt herabdrückender, neutraler Beimengungen mit Aether mehrfach ausgeschüttelten, alkalischen Lösung wieder abgeschieden wurde.

In besserer Ausbeute, etwa 50 pCt. der Theorie, wurde das gleiche Product erhalten, als der β -Ketoncarbonsäureester in der beim β -Keto-pentamethylencarbonsäureester beschriebenen Weise ¹⁾ mit Aethylnitrit und Natriumäthylat behandelt wurde ²⁾.

0.1953 g Subst.: 0.8860 g CO₂, 0.1400 g H₂O. — 0.2456 g Subst.: 13.5 ccm N (20°, 719 mm).

C₁₁H₁₉O₅N. Ber. C 53.88, H 7.75, N 5.71.

Gef. » 53.90, » 7.96, » 5.94.

Der α -Oximido- β -methyladipinsäureester ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroin, sehr schwer in

¹⁾ Siehe vorhergehende Mittheilung.

²⁾ Dieses Nitrosirungsverfahren mit Aethylnitrit und Natriumalkoholat erwies sich auch bei den Monoalkylacetessigestern als ausserordentlich zweckmässig. Dabei lieferte:

Methylacetessigsäureäthylester den schon mehrfach beschriebenen α -Oximidopropionsäureäthylester vom Schmp. 93—94° in einer Ausbeute von etwa 75 pCt. der Theorie.

0.1511 g Subst.: 15 ccm N (12.5°, 710 mm).

C₈H₉O₃N. Ber. N 10.69. Gef. N 10.97.

Aethylacetessigsäureäthylester den nach anderen Methoden nicht krystallisirt erhaltenen α -Oximidobuttersäureäthylester (CH₃.CH₂.C(:N.OH).COOC₂H₅) in einer Ausbeute von etwa 60 pCt. der Theorie. Farblose, prismatische Krystalle vom Schmp. 62—63°, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, weniger leicht in Ligroin, schwer in Wasser. Wird aus seiner Lösung in verdünntem Alkali durch Kohlensäure abgeschieden. Völliges Analogon des α -Oximidopropionsäureesters.

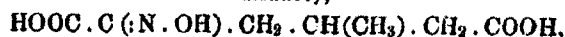
0.1115 g Subst.: 10.2 ccm N (16°, 719 mm).

C₈H₁₁O₃N. Ber. N 9.66. Gef. N 9.92.

Benzylacetessigsäureäthylester in etwa 60-procentiger Ausbeute den noch nicht beschriebenen α -Oximidohydrozimmtsäureäthylester (Phenylbrenztraubensäureäthylester-oxim) (C₆H₅.CH₂.C(:N.OH).COOC₂H₅),

Wasser. Er löst sich in verdünnten Alkalien farblos auf und wird beim Stehen dieser Lösung, aus der er anfangs durch Kohlensäure wieder abscheidbar ist, verseift.

α -Oximido- β -methyladipinsäure (Methyl-4-Hexaoxim-2-disäure),



wurde aus der durch Verseifung des beschriebenen Oximidosäureesters durch Alkali entstehenden Rohsäure durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser (von etwa 60°) in kleinen, farblosen Krystallen erhalten, die bei 162—163° unter Gasentwicklung schmelzen und ihren Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisiren aus Wasser nicht ändern. Die gleiche Säure wurde in einer Ausbeute von etwa 50 pCt. der Theorie erhalten, als das durch Einwirkung von Aethylnitrit und Natriumalkoholat auf den β -Ketoncarbonsäureester resultirende Reaktionsgemisch in der oben beim β -Ketopentamethylencarbonsäureester beschriebenen Weise direct verseift wurde.

Leicht löslich in Alkohol, löst sich die α -Oximido- β -methyladipinsäure schwer in Aether, Benzol und kaltem Wasser. Von 60° warmem Wasser braucht die Säure etwa 15 Theile zur Lösung, ist demnach beträchtlich schwerer löslich als α -Oximido-Adipinsäure und -Pimelinsäure, denen sie im übrigen Verhalten — gelbbraune bis rothbraune Färbung mit Eisenchlorid, Ausbleiben der Liebermann'schen Nitrosoreaction bei Behandlung mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure — völlig gleicht.

Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird sie, ebenso wie die Analogen, auch nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur durch Ausfällen mit Eis unverändert wiedergewonnen.

0.2447 g Sbst.: 0.3986 g CO₂, 0.1290 g H₂O. — 0.1784 g Sbst.: 11.85 ccm N (18°, 722 mm).

C₇H₁₁O₅N. Ber. C 44.44, H 5.82, N 7.41.
Gef. » 44.43, » 5.86, » 7.45.

Titration: 0.2497 g brauchen zur Neutralisation 26.30 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkali (ber. 26.42).

der durch Umkrystallisiren aus Ligroin in farblosen, glänzenden Prismen oder Nadeln vom Schmp. 57—58° erhalten wurde. Löslichkeitsverhältnisse und chemisches Verhalten wie beim α -Oximidobuttersäureester.

0.3115 g Sbst.: 18.2 ccm N (7°, 708 mm).

C₁₁H₁₃O₅N. Ber. N 6.76. Gef. N 6.59.

Auch aus dem Methylmalonsäureäthylester wurde nach gleichem Verfahren in guter Ausbeute α -Oximidopropionsäureester erhalten.

0.1453 g Sbst.: 14.05 ccm N (16°, 719 mm).

C₈H₉O₅N. Ber. N 10.69. Gef. N 10.65.

Von den qualitativ jenen der α -Oximidoadipinsäure völlig gleichenden Salzen der α -Oximido- β -methyladipinsäure wurden das neutrale und das saure Silbersalz analysirt. Das neutrale Silbersalz fällt bei Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung des neutralen Ammoniumsalzes als flockiger, weisser, ziemlich lichtempfindlicher Niederschlag aus, schwärzt sich beim Kochen mit Wasser und verpufft schon bei etwa 110°

0.4462 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.2400 g Ag.

$C_7H_9O_5NAg$. Ber. Ag 53.59. Gef. Ag 53.79.

Das bei Zusatz von Silbernitrat zur Lösung der freien Säure als krystallinischer, weisser Niederschlag ausfallende saure Silbersalz ist sehr licht- und wärme-beständig, wird beim Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser in silberglänzenden Nadelchen erhalten und kann ohne Zersetzung bei 110° getrocknet werden.

0.2425 g Sbst.: 0.0888 g Ag.

$C_7H_9O_5NAg$. Ber. Ag 36.48. Gef. Ag 36.62.

Spaltung der α -Oximido- β -methyladipinsäure.

Beim Erhitzen auf ihre Schmelztemperatur, beim Kochen mit Wasser und schon bei gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid erleidet die α -Oximido- β -methyladipinsäure unter Kohlensäureabspaltung ganz wie die analogen α -Oximidosäuren Zersetzung, als deren Product ein nicht krystallisirendes, in Aether, Alkohol und Wasser leicht lösliches, dickflüssiges Oel erhalten wurde, das auch bei längerem Stehen im Vacuumexsiccator in starker Winterkälte nicht krystallisirte und im Hinblick auf seine Verseifbarkeit zu β -Methylglutarsäure nach Analogie mit dem Spaltungsproduct der α -Oximidoadipinsäure zweifellos als Halbnitril der β -Methylglutarsäure aufzufassen ist. Im Einklang mit dieser Auffassung steht der bei der Spaltung der Oximidosäure eintretende Gewichtsverlust, der dem für Abspaltung von je ein Molekül Kohlensäure und Wasser berechneten entspricht.

1.4030 g verloren beim Erhitzen auf $160-170^{\circ}$ 0.4360 g an Gewicht = 31.08 pCt., während sich für Abspaltung von $1 CO_2 + 1 H_2O$ 32.80 pCt., für Abspaltung von nur $1 CO_2$ 23.28 pCt. Gewichtsverlust berechnet.

Ebenso wie das Halbnitril der Glutarsäure ist auch das vorliegende beim Kochen mit Wasser ausserordentlich beständig; selbst nach mehrstündigem Kochen war Bildung von saurem Ammoniumsalz der β -Methylglutarsäure nicht eingetreten.

Die durch etwa einstündiges Kochen mit überschüssiger Natronlauge bewirkte Verseifung führte zu einer Säure, die schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff-Chloroform-Gemisch den Schmp. $85-86^{\circ}$ zeigte und bei der Analyse auf Methylglutarsäure stimmende Zahlen ergab:

0.2775 g Sbst.: 0.5000 g CO₂, 0.1731 g H₂O.

C₉H₁₀O₄. Ber. C 49.81, H 6.85.

Gef. » 49.14, » 6.98.

Liess schon der Schmelzpunkt keinen Zweifel darüber, dass in dieser Säure β -Methylglutarsäure vorlag — α -Methylglutarsäure schmilzt bei 76° —, so war es im Hinblick auf den aus der Constitution dieser Säure zu ziehenden Rückschluss auf die Constitution des Ketoncarbonsäureesters erwünscht, die Säure noch auf andere Weise mit Sicherheit als β -Methylglutarsäure zu identificiren. Es geschah dies durch Condensation ihres Esters mit Oxalester unter Einwirkung von Natriumäthylat nach der früher beschriebenen Methode¹⁾, wobei in der That das der β -Methylglutarsäure zukommende Condensationsproduct, der 4-Methyl-1,2-diketopentamethylen-3,5-dicarbonsäureester vom Schmp. 108°, glatt erhalten wurde, während, wie früher gezeigt worden ist, α -Methylglutarsäureester mit Oxalester kein krystallisirendes Condensationsproduct liefert. Die Analyse ergab auf Methyl-diketopentamethylendicarbonsäureester stimmende Zahlen:

0.2259 g Sbst.: 0.4649 g CO₂, 0.1253 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₆. Ber. C 56.25, H 6.25.

Gef. » 56.13, » 6.16.

Um womöglich Einblick in das Mengenverhältnisse zu erhalten, in welchem die isomeren Ketoncarbonsäureester in dem durch Condensation des β -Methyladipinsäureesters erhaltenen Gemisch enthalten sind, wurde ein Versuch folgendermassen durchgeführt:

8 g Methyl- β -ketopentamethylendicarbonsäureester lieferten — in der oben beschriebenen Weise mit Aethylnitrit und Natriumäthylat behandelt und dann verseift — 7 g rohe Säure, aus der durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser 5 g noch nicht völlig reiner krystallisirter Oximidosäure gewonnen wurden. Diese krystallisirte Säure und ebenso die Mutterlauge wurden nun jede für sich durch Kochen mit Wasser zerlegt, durch Natronlauge verseift und die durch nachfolgendes Eindampfen erhaltenen rohen Natriumsalze direct mit Alkohol und Schwefelsäure esterificirt. Bei der Condensation der so erhaltenen Ester mit Oxalester ergab der aus der krystallisirten α -Oximidosäure gewonnene Ester gute Ausbente an krystallisirendem Methyl-diketopentamethylendicarbonsäureester, neben geringen Mengen nicht krystallisirbarer Producte, bestand also im Wesentlichen aus β -Methylglutarsäureester. Im Gegensatz dazu ergab der auf gleichem Wege aus der Mutterlauge der Oximidosäure erhaltene Ester bei der Condensation mit Oxalester nur eine geringe Menge des krystallisirten Productes, neben vorwiegendem, nicht krystallisirbarem Product, enthielt somit ebenfalls etwas β -Methyl-

¹⁾ Dieckmann, diese Berichte 32, 1932.

glutarsäureester, dem aber andere Ester (neben α -Methylglutarsäureester vielleicht auch etwas durch Säurespaltung des β -Ketoncarbonesters entstandener β -Methyladipinsäureester) beigemischt waren. Wenn nun auch durch diesen Versuch ein zahlenmässiger Beleg für das Mengenverhältniss der Isomeren nicht erbracht werden konnte, so ist doch durch ihn mit noch grösserer Sicherheit als durch die Isolirung von β -Methylglutarsäure aus den Spaltungsproducten das Ueberwiegen des Ketonesters der Formel I nachgewiesen.

**Bisnitroso-methyl- β -ketopentamethylencarbonsäure-
Aethylester und -Methylester.**

Die durch Einwirkung von Aethylnitrit und Acetylchlorid auf den Methyl- β -ketopentamethylencarbonsäureester in einer Ausbeute von etwa 30 pCt. der Theorie erhaltene Bisnitrosoverbindung ist in allen Eigenschaften ein völliges Analogon der oben beschriebenen Bisnitroso- β -ketoncarbonsäureester. Farblose, primatische Krystalle oder Nadeln, die nach vorübergehender Grünfärbung bei 94° unter Gasentwicklung und Zersetzung schmelzen und in Aether, Alkohol und Benzol schwer, leichter in Chloroform (in allen diesen Lösungsmitteln merklich leichter als der Bisnitroso- β -ketopentamethylencarbonsäureester) löslich sind.

0.2050 g Sbst.: 0.4063 g CO₂, 0.1161 g H₂O. — 0.1772 g Sbst.: 11.4 ccm N (12°, 702 mm).

C₁₆H₂₆O₈N₂. Ber. C 54.27, H 6.53, N 7.04.
Gef. » 54.05, » 6.29, » 7.05.

Der ebenso aus dem Methylester des β -Ketoncarbonsäureesters erhaltene Bisnitroso-methyl- β -ketopentamethylencarbonsäuremethylester zeigt gleiche Eigenschaften wie die Bisnitrosoverbindung des Aethylesters. Farblose, prismatische Krystalle, bei etwa 94° unter Zersetzung schmelzend und in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als das Bisnitrosoderivat des Aethylesters.

0.2256 g Sbst.: 15.55 ccm N (13.5°, 719 mm).

C₁₆H₂₂O₈N₂. Ber. N 7.57. Gef. N 7.68.

**Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in
Nitrobenzollösung.**

- | | | |
|-------------|---|-------------------|
| 1. 0.1525 g | Bisnitrosokörper in 27.897 g Nitrobenzol. | Depression 0.100. |
| 2. 0.2120 » | » 30.850 » | » 0.120. |
| 3. 0.3343 » | » 32.060 » | » 0.195. |

Constante 70.70.

C₁₆H₂₂O₈N₂. Ber. 370. Gef. 387, 405, 388.

Beide Bisnitroso-methyl- β -ketopentamethylencarbonsäureester zeigen die Liebermann'sche Nitrosoreaction in charakteristischer

Weise. In wässrigen Alkalien und Säuren unlöslich, werden sie von Ersteren langsam unter Spaltung gelöst, von Letzteren und selbst von concentrirter Salzsäure sogar beim Erhitzen nicht angegriffen.

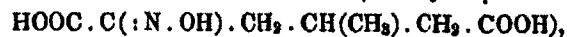
Spaltungen des Bisnitroso-methyl- β -ketopentamethylen-carbonsäureäthylesters durch Alkalien und Salzsäure.

Die schon durch wässriges Alkali allmählich bewirkte Spaltung tritt wie bei den Analogen durch alkoholisches Alkali und Alkoholat momentan ein. Der bei der Spaltung mit Natriumäthylat resultirende α -Oximido- β -methyladipinsäureäthylester wurde durch Umkrystallisiren aus Ligroin in farblosen, langen Nadeln erhalten und schmolz auch bei wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 64–65°, also 5° höher als der direct aus dem Ketoncarbonester durch Einwirkung von Aethylnitrit und Natriumäthylat erhaltene Oximidoester, mit dem er im übrigen Verhalten und in der Zusammensetzung völlig übereinstimmt. (Ueber die Deutung der Schmelzpunktdifferenz s. theoret. Theil.)

0.1237 g Sbst.: 6.3 ccm N (7°, 724 mm).

$C_{11}H_{19}O_5N$. Ber. N 5.71. Gef. N 5.88.

Bei Verseifung dieses Esters, ebenso wie bei der Spaltung der Bisnitrosoverbindung mit alkoholischem Kali wurde eine Säure erhalten, die sich nach dem Umkrystallisiren in allen Eigenschaften, speciell auch im Schmp. (162–163°) mit der aus dem niedriger schmelzenden Ester erhaltenen α -Oximido- β -methyladipinsäure,



identisch erwies.

0.1008 g Sbst.: 8 ccm N (11°, 720 mm).

$C_7H_{11}O_5N$. Ber. N 7.40. Gef. N 7.52.

Die Spaltung mit alkoholischer Salzsäure verlief (wohl in Folge der grösseren Löslichkeit der Bisnitrosoverbindung) etwas schneller und glatter als die des Bisnitrosoketopentamethylen-carbonsäureesters und lieferte, neben einem neutralen, chlorhaltigen Oel, in welchem wahrscheinlich gechlorter Ketoncarbonester vorliegt, und nicht krystallisirenden, sodalöslichen Antheilen, durch seine Löslichkeit in Alkali sowie Unlöslichkeit in Sodalösung leicht abscheidbaren α -Oximido- β -methyladipinsäureester, der nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin den gleichen Schmp. (64–65°) zeigte, wie der durch Spaltung der Bisnitrosoverbindung mit Natriumäthylat erhaltene.

0.1613 g Sbst.: 8.5 ccm N (10°, 715 mm).

$C_{11}H_{19}O_5N$. Ber. N 5.71. Gef. N 5.93.

88. A. Partheil und A. Gronover: Ueber die Einwirkung von Triäthylphosphin auf Orthoxylylenbromid.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Bringt man in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben *o*-Xylylenbromid, verdrängt die Luft durch Kohlensäure und lässt dann die berechnete Menge Triäthylphosphin, im fünffachen Gewicht Chloroform gelöst, zufließen, so tritt sofort unter heftigem Aufkochen eine Reaction ein, welche durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Die mit Aether überschichtete Mischung schied im Verlauf einiger Tage eine dickflüssige Schicht ab, welche allmählich zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Sie wurde mit Aether gewaschen, in wasserfreiem Alkohol gelöst und durch Uberschichten mit wasserfreiem Aether in Form schöner, farbloser Krystalle erhalten. Weniger gut kann der Körper der Chloroformlösung durch Ausschütteln mit Wasser entzogen werden. Es ist *o*-Xylylenditriäthylphosphoniumbromid, $C_6H_4[CH_2.P(C_2H_5)_3Br]_2$.

Das Bromid ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Wasser, nicht in Aether und schmilzt bei 250–250.5°. Es reagirt neutral.

0.2062 g Sbst.: 0.1375 g H₂O, 0.3567 g CO₂. — 0.3584 g Sbst.: 0.2686 g AgBr. — 0.3584 g Sbst.: 14.3 ccm ¹/₁₀ Silberlösung. — 0.1749 g Sbst.: 7.01 ccm ¹/₁₀ Silberlösung.

$C_{20}H_{38}P_2Br_2$. Ber. C 47.97, H 7.67, Br 31.96.

Gef. » 47.20, » 7.43, » 31.89, 31.90, 32.05.

Die wässrige Lösung des Bromids nimmt durch Silberoxyd stark alkalische Reaction an, die Base scheint aber sehr zersetzlich zu sein. Die Lösung wurde daher mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure versetzt. Beim Verdunsten im Vacuumexsiccator schieden sich reguläre Krystalle aus, welche durch Umkrystallisiren fast rein weiss erhalten wurden. Ihre wässrige Lösung reagirt sauer. Das Salz schmilzt unscharf bei 247°.

0.2815 g Sbst.: 13.28 ccm ¹/₁₀ Silberlösung = 59.65 pCt. Jod. Für $C_6H_4[CH_2.P(C_2H_5)_3J]_2 + 2HJ$ berechnen sich 59.7 pCt. Jod. Es ist also ein saures Jodid entstanden.

Das Chlorid, aus der wässrigen Lösung des Bromids mittels Chlorsilber erhalten, ist schwierig zum Krystallisiren zu bringen.

Das Goldsalz, $C_6H_4[CH_2.P(C_2H_5)_3AuCl]_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in goldgelben Nadelchen vom Schmp. 163°.

0.295 g Sbst.: 0.1153 g Au = 39.08 pCt. Ber. 38.73 pCt.

Das Platinsalz, $C_6H_4[CH_2.P(C_2H_5)_3Cl]_2PtCl_4$, lässt sich seiner Schwerlöslichkeit halber nicht umkrystallisiren. Das mit Wasser und Alkohol gewaschene Salz bräunt sich bei 200°, um bei 235–236°

unscharf zu schmelzen. Der Plattingehalt lässt sich durch blosses Glühen nicht bestimmen. Nach dem Zerstören mit Natriumcarbonat lieferten 0.8126 g Substanz 0.08151 g Pt = 26.07 pCt.; berechnet sind 26.04 pCt.

Wir geben diese vorläufige Mitteilung, weil wir damit beschäftigt sind, auch Phosphorwasserstoff, sowie primäre und sekundäre Phosphine auf *o*-Xylylenbromid einwirken zu lassen, und beabsichtigen diese Versuche einerseits auf andere Glieder der Stickstoffreihe, andererseits auf 1.4-Dibrompentan und 1.5-Dibromhexan auszudehnen.

Bonn, den 12. Februar 1900.

Berichtigungen.

Jahrgang 82, Heft 18, S. 3648, Z. 11 u. 12 v. o. lies:

»0.1444 g Sbst.: 9.5 ccm N (17°, 748 mm)

$C_{17}H_{27}N_2O_6$. Ber. N 7.32. Gef. N 7.51«

statt:

» $C_{17}H_{26}N_2O_6$. Ber. N 7.90, C 57.62, H 7.34

Gef. » 7.98, » 58.09, » 7.67.«

Jahrgang 82, Heft 12, S. 2102, Z. 1 v. o. lies: »182°« statt »128°«.

Sitzung vom 26. Februar 1900.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Fraenckel, F., Berlin;
Leonhardt, E., Mühlheim;
Ischewski, W., Kiew;
Biddl, Dr. H., } Chicago;
MacKee, R., }
Wasserzug, D., St. Ludwig;
Metz, G.,
Silberberg, M., } Basel;
v. Zembrzowski, K., }
Happe, G.,
Jahn, S.,
Krüger, G., } München;
Stockhausen, F., }
Sulzberger, N., }
Wieland, H., }
Sand, J.,
Schmidt, Dr. R., Holzminden;
Collmann, F., Göttingen;
Schapiro, Dr. B., Königsberg;
Reichert, F.,
Köppen, A., }
Stark, O., } Strassburg;
Gierig, E., }
Weiss, M., }
Scheen, O., }
Lenz, F., }

Jacobi, K.,
 Fecht, H.,
 Treff, W.,
 Billmann, A.,
 Heyl, F.,
 Rümpler, Dr. A., Breslau;
 Ratner, Charles; Moerbek;
 Natho, E.,
 Schloss, H.,
 Scherp, Dr. H., Zürich;
 Christensen, Prof. Dr. O., Kopenhagen;
 Stein, V., Berlin;
 Castendyck, C., Bern.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

von Hofe, Dr., Waldhof-Mannheim, p. A. Böhringer & Söhne (durch P. Jacobson und F. Sachs);
 Errera, Prof. Dr. Giorgio, Messina, Univ. (durch M. Fileti und E. Fischer);
 Bloch, Dr. Ernst, Basel, Leimenstr. 27 (durch J. Piccard und F. Fichter);
 Jungius, C. L., Amsterdam, Singel 368 (durch A. Lobry de Bruyn und W. H. Bakhuis Roozeboom);
 Marino-Zucco, Dr. Luigi, Florenz, Via Laura 42 (durch H. Schiff und G. Pellizzari);
 Weiss, Rudolf, Kiel, Falckstr. 12 (durch L. Rügheimer und A. Lüttringhaus);
 Schrader, Dr. W., Zuckerfabrik, Friedensau (Pfalz)
 Böhm, Carl, Café Spitz,
 Richter, Otto Karl, Unt. Rheinweg 112,
 Frisell, Gunnar, Café Spitz,
 Nowlau, Arthur, Manchester, Crumpsall, Vall Chem. Works (durch C. Mensching und J. Nourath);
 Eidmann, Dr. Wilh., Privatdocent, Giessen, Grünbergerstr. 26 (durch A. Naumann und P. Jacobson);
 Krapiwins, Sergius,
 Sernow, Wladimir,
 Naumow, Sergius,
 Roschdestwensky,
 Michael.
 Baekeland, Dr. Leo, Yonkers, New York (durch P. Jacobson und E. Sauer).

Der Vorsitzende begrüsst Hrn. Geheimrath Dr. A. Heinecke, Director der Königlichen Porzellan-Manufactur zu Berlin, dessen zusammenfassender Vortrag:

Ueber Fortschritte der Porzellan-Industrie

den einzigen Gegenstand der heutigen Tagesordnung bildet. Der Vortrag — durch Ausstellung einer Sammlung von prächtigen Erzeugnissen der Königlichen Porzellan-Manufactur erläutert — wird mit lautem Beifall aufgenommen. Der Vorsitzende dankt dem Redner für die Bereitwilligkeit, mit welcher er die Bitte des Vorstands erfüllt hat, und für die reiche Belehrung, welche er den Hörern durch seine Darlegungen zu Theil werden liess.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Hrgbn. von F. B. Ahrens. V. Bd., 2. Heft: A. Ladenburg, Die Entwicklung der Chemie in den letzten zwanzig Jahren. Stuttgart 1900.
 974. Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen. 38.—39. Lfg. (Schluss). Hamburg, Leipzig 1900.
 996. Schmidt, Julius, Ueber die Erforschung der Constitution und die Versuche zur Synthese wichtiger Pflanzenalkaloide. Stuttgart 1900.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
W. Will.

Mittheilungen.

89. H. v. Pechmann: Ueber die Spaltung des Benzenylmethylimidchlorids.

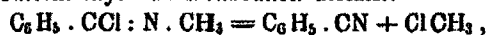
[Notiz aus dem chemischen Laboratorium der Universität zu Tübingen.]
(Eingegangen am 12. Februar.)

Während Benzenylphenylimidchlorid, $C_6H_5 \cdot CCl : N \cdot C_6H_5$, bekanntlich selbst bei Atmosphärendruck ohne Zersetzung flüchtig ist — die gegentheilige Angabe Gerhardt's¹⁾ ist längst von Wallach²⁾ richtiggestellt worden —, erleidet, wie ich vor einiger Zeit erwähnt habe³⁾, das aliphatisch substituirte Benzenylmethylimidchlorid, $C_6H_5 \cdot CCl : N \cdot CH_3$, bei der Destillation schon unter einem Druck von

¹⁾ Ann. d. Chem. 108, 218. ²⁾ Ann. d. Chem. 184, 79.
³⁾ Diese Berichte 28, 2367.

30 mm theilweise eine Veränderung, bei welcher damals ein chlorfreier Körper beobachtet wurde, der aus Benzol in weissen Nadeln vom Schmp. 230° krystallisirte.

Bei einer kürzlich vorgenommenen Wiederholung des Versuches, wobei ich mich der Hülfe des Hrn. J. Obermiller zu erfreuen hatte, wurde Benzenylmethylimidchlorid theils einige Zeit unter Rückfluss gekocht, theils mehrere Male hinter einander unter gewöhnlichem Druck destillirt. Dabei entwich ein mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas: Chlormethyl. Die zurückbleibende Flüssigkeit destillirte zwischen $188-192^{\circ}$ über, roch nach Bittermandelöl, wurde durch alkoholisches Kali in Benzoesäure verwandelt, und war somit Benzonitril. Daraus folgt, dass das Imidchlorid bei höherer Temperatur in Chlormethyl und Benzonitril zerfällt:



also in demselben Sinne, wie die Imidchloride nicht substituierter Säureamide, welche in Chlorwasserstoff und Nitril gespalten werden.

Nun war auch ein Fingerzeig gegeben für die Natur des im Destillationsgefäss zurückbleibenden festen Körpers, der nichts anderes als Kyaphenin ist. Dies wurde bestätigt durch einen Vergleich mit Kyaphenin; der Schmelzpunkt stieg durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol oder Toluol auf $232-233^{\circ}$, und die Analyse gab folgende Zahlen:

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3$. Ber. C 81.6, H 4.8, N 13.6.

Gef. » 81.4, » 4.8, » 13.9.

Unsere Kenntnisse über Säureimidchloride verdanken wir hauptsächlich Wallach. Aus seinen Untersuchungen folgt bezüglich der Stabilität dieser Verbindungen, dass aromatisch substituirte Imidchloride aromatischer Säuren, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, unzerstört destillirbar sind, während aromatische und aliphatische Imidchloride aliphatischer Säuren bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in zum Theil noch unaufgeklärte Producte übergehen.

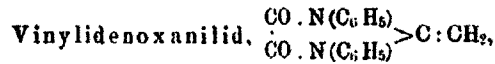
Vorstehende Beobachtung über $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{CH}_3$, das aliphatisch substituirte Imidchlorid einer aromatischen Säure, ergibt, dass solche Imidchloride — wenn der Fall verallgemeinert werden darf (eine dynamische Untersuchung darüber wäre nicht ohne Interesse) —, in Chloralkyl und ein aromatisches Nitril, welches theilweise polymerisirt wird, zerfallen — was nicht voraussehen war.

90. H. v. Pechmann und Otto Ansel: Ueber Vinylidenoxanilid und einige seiner Homologen.

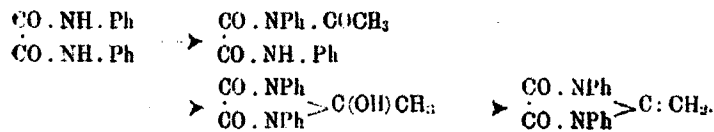
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 21. Februar.)

Vor einiger Zeit theilte H. v. Pechmann¹⁾ mit, dass Oxanilid durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in ein Glyoxalderivat, das sogenannte



übergeht, und dass die nämliche Verbindung durch gleiche Behandlung von Glyoxim-*N*-phenyläther, $\begin{array}{l} \text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} > \text{CH} \cdot \text{CH} < \text{O} \\ | \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ entsteht²⁾, wobei Letzterer vorher in Oxanilid umgelagert wird. Folgende Formeln verdeutlichen die Bildung der neuen Verbindung aus Oxanilid³⁾:



Die Richtigkeit dieser Entstehungsfolge ist mittlerweile durch Isolirung des aus Acetyloxanilid durch Umlagerung entstehenden Vorläufers des Vinylidenoxanilids, des Oxyäthylidenoxanilids, bewiesen worden. Ueber diesen Körper soll später berichtet werden. Die folgenden Zeilen enthalten eine Aufzählung der Versuche, welche zur Begründung der Constitution des Vinylidenoxanilids geführt haben.

Aus der Formel des Vinylidenoxanilids folgt, dass bei der Bildungsreaction der Verbindung die Methylgruppe eines Essigsäuremoleküls unter Verlust eines Wasserstoffatoms betheiligt ist, und dass daher, wenn dies wirklich der Fall ist, nur solche Homologe der Essigsäure Homologe des Vinylidenoxanilids liefern können, an deren α -Kohlenstoffatom wenigstens ein Wasserstoffatom gebunden ist. Der Versuch bestätigte die Richtigkeit dieser Voraussetzung, indem Propionsäure und Isobuttersäure, nicht aber Dimethyläthyl-essigsäure und Benzoësäure Vinylidenverbindungen liefern.

Wie Glyoxim-*N*-phenyläther und Oxanilid verhalten sich gegen Essigsäureanhydrid die entsprechenden *p*-Tolylderivate, sowie die

¹⁾ Diese Berichte 30, 2791.

²⁾ Diese Berichte 30, 2878.

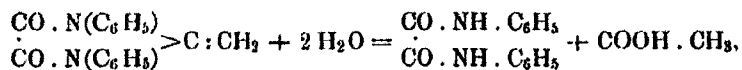
³⁾ Ph = C₆H₅.

in den Phenylgruppen substituirten Carbonsäuren des Oxanilids. Aus Glyoxim-*N*-1.3.4-xylyläther oder Oxalxylid wurde keine Vinylidenverbindung erhalten.

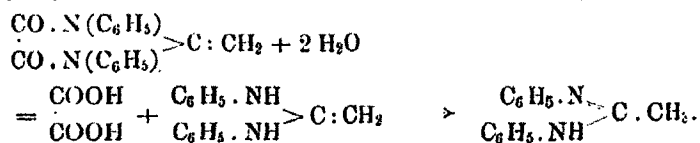
Zur Darstellung der neuen Verbindungen geht man je nach der Natur des Säureanhydrids theils von Oxanilid u. s. w., theils von den *N*-Glyoximäthern aus und arbeitet mit oder ohne Zusatz von Natriumsalz.

Das Verhalten der Vinylidenverbindungen steht mit den angenommenen Formeln vollkommen im Einklang.

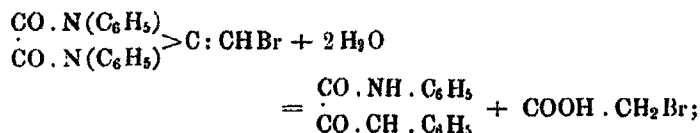
Als charakteristisch wurden früher zwei Spaltungen des Vinylidenoxanilids beschrieben. Bei diesen wird es entweder in seine Componenten, nämlich in Essigsäure und Oxanilid, an dessen Stelle Oxanilsäure und Anilin treten können, zerlegt — Anilidspaltung:



oder in Oxalsäure und Vinylidendiphenyldiamin, welches im Aethenyldiphenylamidin¹⁾ umgelagert wird — Amidinspaltung:

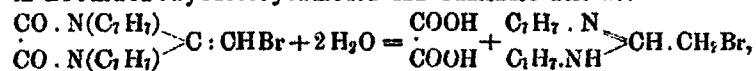


Die Anilidspaltung wurde ferner beobachtet am Bromvinylidenoxanilid, wobei dieses in Bromessigsäure und Oxanilid zerfällt:



ferner wurde die analoge Reaction an Vinyliden-*p*-oxaltoluid, Vinylidenoxaniliddicarbonsäureester und Dimethylvinylidenoxanilid verfolgt.

Die Amidinspaltung wurde neuerdings festgestellt an Vinylidenoxaltoluid, welches dabei Aethenylditolylamidin und Oxalsäure liefert; ferner an Bromvinylidenoxaltoluid, welches in Bromäthenylditolylamidin und Oxalsäure zerfällt:



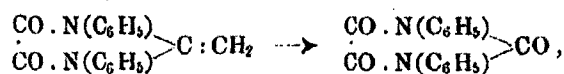
und an Methylvinylidenoxanilid, welches neben Oxalsäure Propenyldiphenylamidin giebt.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2792.

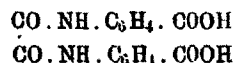
Die Anilidspaltung wird vorwiegend durch alkoholische Säuren, auch durch Ammoniak und Anilin, die Amidinspaltung durch alkoholisches Kali hervorgerufen, wobei zu bemerken ist, dass eine Spaltungsweise neben der anderen als Nebenreaction stattfinden kann.

Es ist bemerkenswerth und war nicht vorauszusehen, dass, wie schon erwähnt, bei der Bildung des Vinylidenoxanilids ein Wasserstoffatom der Methylgruppe der Essigsäure an der Reaction Theil nimmt, wodurch die doppelte Bindung zwischen dem zwischen den beiden Stickstoffatomen befindlichen Kohlenstoffatom des Ringes und dem Kohlenstoff der Seitenkette zu Stande kommt. Einen, wenn auch nur negativen, Anhaltspunkt für diese Annahme bildet die im Gegensatz zum Verhalten der Essigsäure, Propionsäure und Isobuttersäure stehende Unfähigkeit der Dimethyläthyllessigsäure zur Ringbildung. Die genannte Doppelbindung, für welche übrigens auch die Eigenschaft der neuen Körper, in alkoholischer Lösung Permanganatlösung zu entfärben, spricht, sollte daher noch direct nachgewiesen werden.

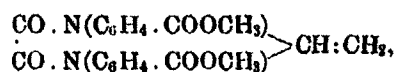
Oxydationsversuche, welche vom Vinylidenoxanilid schliesslich zur Diphenylparabansäure führen sollten:



verliefen wenig glatt. Die Hoffnung, mit einer alkalilöslichen Vinylidenoxanilidcarbonsäure ein besseres Resultat zu erhalten, führte zu vergeblichen Versuchen, eine solche Verbindung darzustellen. Die drei Oxaniliddicarbonensäuren



der *o*-, *m*- und *p*-Reihe¹⁾ lieferten beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Kohlendioxydentwicklung lediglich Vinylidenoxanilid. Aus dem Oxanilid-*m*-dicarbonensäuremethylester konnte zwar Vinylidenoxanilid-*m*-dicarbonensäuremethylester,



erhalten werden, welcher durch Kali aber nicht veracift, sondern in Essigsäure und Oxaniliddicarbonsäureester gespalten wurde.

Brom²⁾ lieferte bei aller Vorsicht kein Additions-, sondern ein Substitutions-Product, worin die Stellung des Bromatoms im Methylen

¹⁾ Die *o*-Verbindung ist von H. Schiff, Ann. d. Chem. 232, 137, die *m*-Verbindung von Mauthner u. Suida, Monatsh. 9, 740, dargestellt worden.

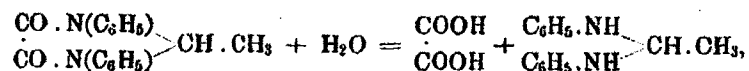
²⁾ Vergl. auch diese Berichte 30, 2793.

der Seitenkette aus der Natur der Spaltungsproducte hervorgeht. An der Festigkeit, womit das Bromatom gebunden ist, scheiterte der versuchte Ersatz desselben durch Hydroxyl und die Weiteroxydation der so entstehenden Verbindung. Ebenso wenig wie Brom, gelang es, Diazomethan zu addiren. Salpetrige Säure lieferte kein fassbares Product.

Dagegen glückte es, durch Reduction in neutraler Lösung an die Doppelbindung Wasserstoff anzulagern. Vinylidenoxanilid lieferte dabei Aethylidenoxanilid,



welches bei der Spaltung durch alkoholisches Kali nicht mehr Vinylidendiphenyldiamin, resp. dessen Umlagerungsproduct Aethenyldiphenylamidin, sondern Aethylidendiphenyldiamin,

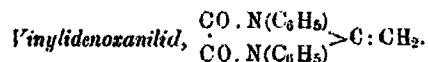


liefert. Daraus folgt, dass Wasserstoff zwischen Ring und der ungesättigten Seitenkette addirt worden ist. Die Spaltbase ist identisch mit dem »Aethylidendiphenamin« von Eibner ¹⁾ aus Acetaldehyd und Anilin.

Analog verhielt sich das Vinylidenoxaltoluid; durch Reduction ging es in Aethylidenoxaltoluid und dieses durch Spaltung in Aethylidenditolylamin über, welches Letzteres durch seine Synthese aus Acetaldehyd und *p*-Toluidin identificirt worden ist.

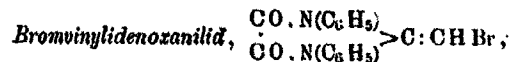
Aus dem vorstehend skizzirten Verhalten des Vinylidenoxanilids und seiner Homologen geht die Richtigkeit der aufgestellten Constitutionsformeln dieser Verbindungen hervor.

Experimentelles.

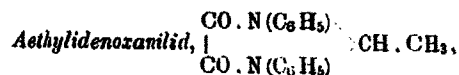


Die Verbindung wird aus Oxanilid (vergl. diese Berichte 80, 2792) dargestellt; sie entsteht aus den drei Dicarbonsäuren des Oxanilids beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Den früheren Mittheilungen ist hinzuzufügen, dass Diazomethan nicht addirt wird. Von salpetriger Säure wird sie leicht angegriffen, doch ist die Reaction nicht eingehender untersucht worden. Bezüglich des ebenfalls schon beschriebenen

¹⁾ Diese Berichte 80, 1444.



ist zu ergänzen, dass das Bromatom durch Kaliumacetat oder Silberoxyd nicht glatt entfernt werden konnte. Beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure entstehen Oxanilid und Bromessigsäure. Letztere wurde durch Erhitzen des eingeengten Filtrates mit Anilin in Bromacetanilid, Schmp. 130°, verwandelt. Die durch Spaltung mit alkoholischem Kali entstehende bromhaltige Base, wahrscheinlich Bromäthyldiphenylamin, schmilzt nicht, wie früher irrthümlich angegeben, bei 189°, sondern bei 159°. Das leichter zugängliche, in gleicher Weise aus Bromvinylidenoxaltoluid erhaltene, bromhaltige Amidin ist näher untersucht worden (s. u.).



entsteht durch Reduction des Vinylidenoxanilids in neutraler Lösung. 2 g des Letzteren werden in heissem, ca. 90-procentigem Alkohol mit 0.5 g Chlorcalcium und 20 g Zinkstaub 20 Minuten lang gekocht. Dann wird heiss vom Zinkschlamm abgeseigt, mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose, glänzende Täfelchen, Schmp. 218—219°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 72.2, H 5.3, N 10.5.
Gef. » 71.9, 72.2, » 5.1, 5.3, » 10.6.

Löslich in heissem Alkohol, in Chloroform und Benzol. Unlöslich in verdünnten Säuren. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Chromat nicht gefärbt. Die alkoholische Lösung entfärbt Permanganat nicht.

Aethylidendiphenylamin, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_3$. Kocht man die alkoholische Lösung der vorstehenden Verbindung mit alkoholischem Kali in berechneter Menge, so fällt Kaliumoxalat aus und die Flüssigkeit wird gelb. Nach 10 Minuten lässt man abkühlen und versetzt mit viel Wasser. Der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Niederschlag bildete feine weisse Nadeln, die frisch bereitet bei 51—52° schmolzen. Die Lösung in Säuren riecht beim Erwärmen nach Acetaldehyd und enthält dann Anilin. Beim Aufbewahren färbte sich der Körper rasch braun und zerfloss schliesslich. Diese Eigenschaften charakterisiren die Verbindung als identisch mit dem Eibner'schen Aethylidendiphenylamin. Eine Mischung beider Substanzen schmolz ebenfalls bei 51°.

Vinylidenoxanilid-m-dicarbonsäuremethylester.

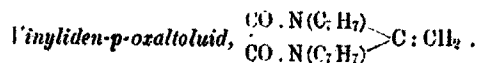
Oxanilid-m-dicarbonsäureester wurde durch zweistündiges Erhitzen von m-Amidobenzoësäureester und Oxalsäure über freier Flamme erhalten. Das mit verdünntem Alkohol gewaschene Reactions-

product wurde aus Benzol umkrystallisirt. Farbloses Krystallpulver, Schmp. 236°.

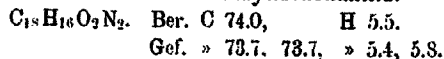
Wird der Ester mit 1 Theil Natriumacetat und 10 Theilen Essigsäureanhydrid 6—7 Stdn. gekocht, das Reactionsproduct mit Wasser zersetzt und der Niederschlag aus heissem Alkohol, der Oxanilid ungelöst zurücklässt, umkrystallisirt, so erhält man glänzende Nadeln vom Schmp. 194°, welche die Zusammensetzung obiger Verbindung besitzen.



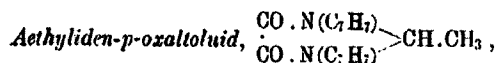
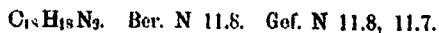
Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Chloroform. Zeigt das Verhalten des Vinylidenoxanilids. Beim Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. alkoholischem Kali wurde der Ester nicht zur Säure verseift, sondern in Essigsäure und Oxaniliddicarbonsäureester gespalten.



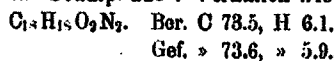
Zur Darstellung geht man besser als vom *p*-Oxaltoluid von Glyoxim-*N-p*-tolyläther aus. Dieser wird mit $\frac{1}{2}$ Th. Natriumacetat und ca. 6 Th. Essigsäureanhydrid bis zum beginnenden Kochen erwärmt. Entfernt man nun von der Flamme, so geht die Reaction, welche eventuell durch Zugiessen von etwas Essigsäureanhydrid zu nässigen ist, freiwillig zu Ende. Nach dem Zersetzen mit Wasser wird der Niederschlag aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Weisse, glänzende Schuppen, schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform. Schmp. 178°. Verhält sich wie Vinylidenoxanilid.



Aethenyl-*p*-ditolylamidin entsteht daraus neben Kaliumoxalat beim Erwärmen mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischem Kali. Versetzt man das Reactionsproduct mit Wasser, so geht Kaliumoxalat in Lösung und die Spaltbase fällt aus. Wird zuerst aus Alkohol, dann aus Ligroin umkrystallisirt. Weisse, verfilzte Nadelchen. Schmp. 121—121.5°. Identisch mit dem bekannten Amidin.



entsteht aus Vinylidenoxaltoluid durch Reduction nach dem für das Anilinderivat oben beschriebenen Verfahren. Krystallisirt aus Alkohol in länglichen, zugespitzten oder schief abgeschnittenen, diamantglänzenden Tafelchen. Schmp. 223°. Verhalten wie Aethylidenoxanilid.

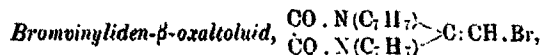


Aethyliden-p-ditolyldiamin, $(C_7H_7 \cdot NH)_2CH \cdot CH_3$.

Entsteht neben Kallumoxalat beim Erwärmen der vorstehenden Verbindung mit alkoholischem Kali. Wasser fällt aus dem Reactionsproduct ein bei niedriger Temperatur erstarrendes Oel. Auf Thon gebracht und aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man farblose Warzen vom Schmp. 61° .

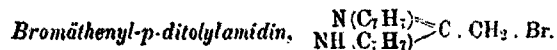
$C_{16}H_{20}N_2$. Ber. N 11.7. Gef. N 11.4.

Beim Aufbewahren etwas haltbarer als die Anilinverbindung. Warme Säuren spalten in Acetaldehyd und *p*-Toluidin. Dieselbe Verbindung wurde durch Condensation von 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd und 2 Mol.-Gew. *p*-Toluidin in alkalisch-wässriger Lösung erhalten.



entsteht durch Zutropfenlassen einer Auflösung der 2 Atomen entsprechenden Menge Brom in etwas Chloroform zu einer mit Eis gekühlten Auflösung von Vinylidenoxaltoluid in demselben Lösungsmittel. Aus dem Reactionsproduct entfernt man Bromwasserstoff und Chloroform durch einen getrockneten Luftstrom und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Prismen; werden über 140° braun und schmelzen bei 160° . Verhält sich wie Bromvinylidenoxanilid.

$C_{18}H_{15}O_2N_2Br$. Ber. C 58.2, H 4.1, Br 21.6.
Gef. » 58.2, 58.0, » 4.1, 4.4, » 21.8, 21.9.

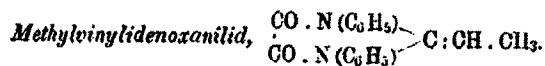


Diese Base entsteht, neben oxalsaurem Kalium, wenn die vorstehende Verbindung 10–15 Minuten lang mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischem Kali gekocht wird. Das Reactionsproduct wird mit Wasser versetzt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Glänzende Blättchen, die bei 160° braun werden und bei 166 – 167° schmelzen. Löslich in verdünnten Säuren. Nitrit und Permanganat sind krystallinische Niederschläge; das Pikrat ein gelbes Krystallpulver, welches bei 148° schmilzt. Kochende Säuren spalten in *p*-Toluidin und Bromessigsäure, die als Anilid nachgewiesen wurde.

$C_{16}H_{17}N_2Br$. Ber. C 60.6, H 5.4, N 8.8, Br 25.2.
Gef. » 60.5, 60.4, » 5.6, 5.5, » 8.7, » 25.7.

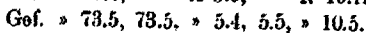
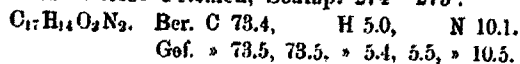
Glyoxim-N-1.3.4-xylyläther und Essigsäureanhydrid.

Kocht man den Aether mit 6 Theilen Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat, so entsteht Oxalxylylid vom Schmp. 205° , welches nicht verändert wird. Ein Glyoxalinderivat wurde nicht erhalten.

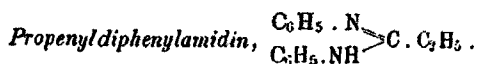


Da Oxanilid durch kochendes Propionsäureanhydrid auch in Gegenwart von Natriumpropionat nur äusserst langsam angegriffen wird, stellt man obige Verbindung bequemer aus Glyoxim-*N*-phenyläther dar. Die Reaction verläuft sehr stürmisch, weshalb man nur mit wenigen Grammen arbeiten kann. 3 g Glyoxim-*N*-phenyläther und 0.3 g geschmolzenes propionsaures Natrium werden mit 18 ccm Propionsäureanhydrid durch Erhitzen mit einem kleinen Flämmchen auf dem Drahtnetz gelöst; alsbald beginnt die Lösung zu kochen, worauf man die Flamme augenblicklich entfernt. Nach ca. 2 Minuten, nachdem man eventuell nochmals erwärmt hat, ist die Reaction zu Ende und die braungewordene Lösung zu einem Kuchen erstarrt. Fügt man nun 18 ccm Wasser und dann ebensoviel Alkohol hinzu, so fällt das Reactionsproduct als weisses Pulver aus und kann nach 10 Minuten abgesaugt werden. Ausbeute 3 g.

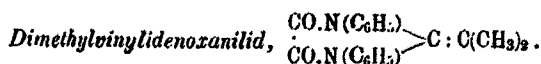
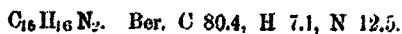
Zur Reinigung löst man in heissem Chloroform und fällt mit Ligroin. Kleine weisse Prismen, Schmp. 274—275°.



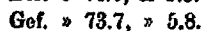
Sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, leicht in heissem Eisessig. Verhalten wie das Essigsäurederivat.



Diese Base entsteht beim Erwärmen der vorstehenden Verbindung mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Kali in alkoholischer Lösung neben Kaliumoxalat. Nach 1—2 Minuten versetzt man mit Wasser und filtrirt das ausgefällte Amidin ab. Feine weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 105°. Zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Amidine und liefert in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat einen rothen, krystallinischen Niederschlag, der nach einiger Zeit braun wird.



Kocht man Oxanilid mit Isobuttersäureanhydrid und Natriumisobutytrat 6 Stunden am Rückflusskühler, zersetzt mit Alkohol und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um, so erhält man obige Verbindung in weissen, glänzenden Nadeln. Schmp. 196—198°. Löslich in heissem Alkohol und in Chloroform.





ist neben Oxalat das Spaltungsproduct der vorstehenden Verbindung beim Erwärmen mit alkoholischem Kali. Grosse durchsichtige Prismen aus Alkohol. Schmp. 90–91°. Da die Base noch nicht bekannt war, wurde sie zur Controlle aus Isobutylanilid und Anilin durch Einwirkung von Phosphortrichlorid dargestellt.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Ber. C 80.6, H 7.6, N 11.8.
 Gef. » 80.5, » 7.6, » 11.8.

Verhalten des Dimethyläthyllessigsäureanhydrids gegen Glyoxim-N-phenyläther und Oxanilid.

Das Ausgangsmaterial für die Herstellung jenes bisher unbekanntes Anhydrids war Dimethyläthylcarbinol. Daraus wurden nach bekannten Methoden das Natriumsalz und das Chlorid der Dimethyläthyllessigsäure und durch Wechselwirkung dieser Substanzen das gesuchte Anhydrid dargestellt.

Dimethyläthyllessigsäureanhydrid bildet ein farbloses, eigenthümlich riechendes Liquidum vom Sdp. 227–228°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Ber. C 67.3, H 10.3.
 Gef. » 67.4, » 10.6.

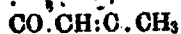
Lässt man dieses Anhydrid in Gegenwart von dimethyläthyllessigsäurem Natrium unter den mehrfach beschriebenen Bedingungen auf Oxanilid oder Glyoxim-N-phenyläther einwirken, so bleibt Ersteres unverändert, aus letzterer Verbindung wurde Oxanilid erhalten.

91. R. Behrend und Ferd. C. Meyer: Ueber die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Aminoocrotensäureester.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. Februar.)

Durch Methylierung des Methyluracils haben Behrend und Dietrich (Ann. d. Chem. 309, 260) zwei verschiedene Dimethyluracile erhalten. Für das β -Dimethyluracil konnte durch Ueberführung desselben in den bekannten Methylacetylharnstoff die Constitution $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}$ sicher bewiesen werden; dass das α -Dimethyl-



uracil die neu eingetretene Methylgruppe an dasselbe Stickstoffatom gebunden enthalte, wurde daraus geschlossen, dass beide Dimethyluracile durch Kaliumpermanganat in dieselbe Methyloxalure Säure verwandelt werden. Diese Annahme führt aber zu dem Schlusse, dass

die aus dem α -Dimethyluracil synthetisch erhaltliche δ -Methylharnsäure 1-Methylharnsäure ist, während sie E. Fischer's Untersuchungen zu Folge β -Methylharnsäure sein muss.

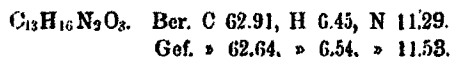
Zur Aufklärung dieses Widerspruches sind im hiesigen Laboratorium verschiedene Untersuchungen in Angriff genommen. Unter Anderem soll versucht werden, durch Anlagerung von Cyansäure und Alkylisocyanaten an Aminocrotonsäureester oder Alkylaminocrotonsäureester zu alkylirten Uraminocrotonsäureestern und weiter durch Verseifung zu alkylirten Methyluracilen zu gelangen, deren Structur aus der Synthese mit Sicherheit hervorgeht.

Zur Orientirung auf diesem Gebiete ist zunächst die Anlagerung von Phenylisocyanat an Aminocrotonsäureester bewirkt worden. Erwartet wurde der durch folgende Formel ausgedrückte Reactionsverlauf:



Thatsächlich entstehen zwei Körper, welche beide die erwartete Zusammensetzung besitzen, wenn man die Reagentien in ätherischer Lösung oder ohne Verdünnungsmittel stehen lässt oder gelinde erwärmt.

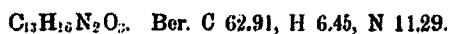
Beim Aufnehmen des Productes mit Aether bleibt der eine Körper grösstentheils ungelöst und wird aus heissem Alkohol in schönen, bei 125—126° schmelzenden Nadeln erhalten.



Gef. » 62.64, » 6.54, » 11.53.

Molekulargewicht durch Siedepunkterhöhung des Alkohols.
Gefunden 258, berechnet 248.

Die andere, in Aether sehr leicht lösliche Verbindung kann aus dem Verdunstungsrückstand durch Krystallisation aus viel siedendem Petroläther gewonnen werden, ist aber sehr schwer vollständig von der bei 125° schmelzenden zu befreien. Nur unter sehr grossen Verlusten kann man einen Theil in glasglänzenden, breiten Nadeln vom Schmp. 98—99° erhalten. Die Hauptmenge stellt ein Gemisch dar, welches bei 80—90° schmilzt, bei der Analyse aber, da es sich um Beimengung eines Isomeren handelt, auf die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ stimmende Zahlen liefert.

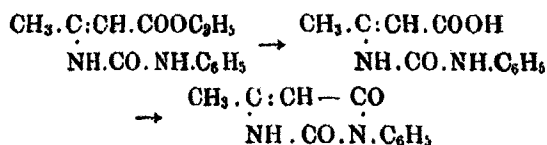


Gef. » 62.65, » 6.95, » 11.41.

Molekulargewicht durch Siedepunkterhöhung des Alkohols.
Gefunden 274, berechnet 248.

Dieser letztere Körper stellt jedenfalls den Phenyluraminocrotonsäureester dar. Beim Erwärmen mit Kalilauge geht er leicht

durch Verseifung in Lösung, beim Ansäuern fällt Phenylmethyluracil aus. Durch Krystallisation aus ziemlich viel heissem Wasser gereinigt, schmilzt es unter geringer Zersetzung bei 243–246°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen und wird durch Wasser unverändert gefällt.



$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 65.35, H 4.95, N 13.86.
Gef. » 64.94, » 5.37, » 14.05.

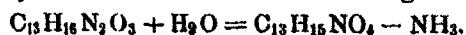
Ganz anders verhält sich der Ester vom Schmp. 125° bei der Verseifung. Durch wässrige Kalilauge wird er nur langsam angegriffen, leichter durch alkoholische. Dabei entsteht reichlich Ammoniak und Kohlensäure, später auch Anilin und ein in Wasser ziemlich leicht lösliches Product vom Schmp. 83–84°, welches noch nicht näher untersucht ist, aber vermuthlich Acetessigsäureanilid darstellt.

Löst man den Ester in kalter concentrirter Schwefelsäure und verdünnt unter guter Kühlung mit Wasser, so scheiden sich Krystalle aus, deren Menge 80 pCt. des Ausgangsmaterials beträgt. Aus heissem Alkohol kommen dieselben als schöne, bei 56–57° schmelzende Prismen heraus.

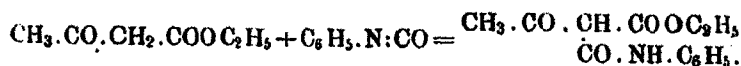
$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_4$. Ber. C 62.66, H 6.02, N 5.62.
Gef. » 62.23, » 6.27, » 5.93.

Molekulargewicht in siedendem Benzol gef. 226.
» » » Alkohol » 205.
» » » Aether » 270.
» berechnet 249.

Der Körper ist entstanden nach der Gleichung:

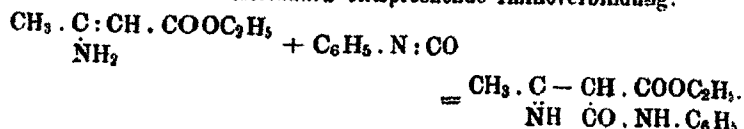


Er ist zweifellos identisch mit der von Michael (diese Berichte 29, 1794) aus Natracotessigester und Phenylisocyanat erhaltenen Verbindung, welche übrigens, wie wir uns überzeugt haben, auch bei kurzem Erwärmen von Acetessigester und Phenylisocyanat im Wasserbade in reichlicher Menge entsteht. Michael betrachtet den Körper auf Grund seiner Reactionen als Acetmalonsäureesteranilid:



Wenn man nicht annimmt, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf den bei 125° schmelzenden Körper eine verwickelte Umlagerung stattfindet, so würde daraus folgen, dass derselbe nicht

einen isomeren Phenyluraminocrotonsäureester darstellt, sondern die dem Acetmalonsäureesteranilid entsprechende Iminverbindung:



Bei der Einwirkung der Schwefelsäure wäre dann einfach Imid durch Sauerstoff ersetzt.

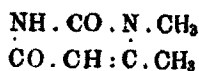
Im Einklange damit würde auch das Verhalten gegen Kalilauge stehen: die Nichtbildung von Phenylmethyluracil und die leicht erfolgende Abspaltung von Ammoniak.

Im Anschlusse an diese Versuche ist auch die Einwirkung von Senfölen auf Aminocrotonsäureester studirt worden. Phenylsenföl liefert als Hauptproducte ein dickes Oel und in reichlicher Menge Phenylthiouraminocrotonsäureester, welcher bei 135° schmilzt und durch Verseifung in Phenylthiomethyluracil vom Schmp. 255° übergeführt werden kann.

Methylsenföl giebt, neben öligen Producten, einen bei 146—147° schmelzenden Körper, dessen Untersuchung noch aussteht.

Nachschrift. Während der Drucklegung dieser Abhandlung ist es mir gelungen, sicher festzustellen, dass die beiden Dimethyluracile structurverschieden sind, obgleich die Methyloxalursäuren, welche aus beiden entstehen, der eingehenden krystallographischen Untersuchung zu Folge, bestimmt identisch sind.

Dem α -Dimethyluracil kommt demnach die Formel



zu und daraus ergiebt sich dann, in Uebereinstimmung mit der Annahme E. Fischer's, dass die δ -Methylharnsäure als δ -Methylharnsäure aufzufassen ist.

Die ausführliche Veröffentlichung der Untersuchungen, welche zu diesem Schlusse geführt haben, kann zur Zeit aus äusseren Gründen noch nicht erfolgen. Ich sehe mich daher zu dieser kurzen Mittheilung veranlasst, um nicht unnöthig Unsicherheiten auf einem Gebiete bestehen zu lassen, welches durch die grossartigen Forschungen E. Fischer's so glänzend aufgeklärt ist. Behrend.

Organisch-Chemisches Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule Hannover.

92. L. Vanino und O. Hauser: Notiz über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bleisuperoxyd.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. der Acad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

Anschliessend an einige Versuche über die Superoxyde des Wismuths, beobachteten wir folgende Reaction.

Leitet man Schwefelwasserstoffgas auf angefeuchtetes oder trocknes Bleisuperoxyd, so erglüht die ganze Masse und der Schwefelwasserstoff brennt mit der fahlblauen Flamme des Bleis. Aehnliche Erscheinungen, wenn auch bei weitem nicht so intensiv, zeigen die Superoxyde des Wismuths. Hilger, Silge und van Scherpenberg beobachteten schon, dass beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über Wismuthpentoxyd eine Reaction unter Feuererscheinung eintritt, wenn beide Reagentien genügend getrocknet sind. Nach unseren Versuchen tritt genannte Reaction nicht nur bei sorgfältig getrocknetem, sondern auch bei nicht besonders vorbereitetem Material ein. Auch zeigen nicht nur Wismuthpentoxyd, sondern auch die mehr oder minder unreinigten Superoxyde, wie sie durch rohe Oxydation, z. B. mit Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd, erhalten werden, die Erscheinung.

Die ganz ausserordentlich prompte Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Bleisuperoxyd macht die Reaction nicht nur als Vorlesungsversuch geeignet, sondern sie kann auch mit Vortheil zum Entzünden von Explosionsgemischen benutzt werden.

Prompt lässt sich mittels Bleisuperoxyd und Schwefelwasserstoffgas eine mit Wasser vollkommen durchtränkte Schiessbaumwolle zum Entzünden bringen. Augenblicklich verpuffen Pikratpulver mit genannten Reagentien, und unter Funkensprühen verbrennen Metallpulver wie Aluminium, Zink, Wismuth.

Zum Eintreten der Reaction ist nur erforderlich, dass das Bleidioxyd nicht auf eine Fläche vertheilt, sondern in kleinen Häufchen angesammelt zur Verwendung kommt. Mennige, Braunstein, frisch gefälltes Mangansuperoxydhydrat, Kobaltihydroxyd und Kupferdioxyd zeigen diese Reaction nicht, bei beiden Letzteren tritt starke Erwärmung ein. Die Reaction scheint also als unerlässliches Moment eine starke Affinität von Metall zu Schwefel zu fordern, was bei Blei und Wismuth wie Silber, welches ähnlich wirkt, der Fall ist.

98. R. Abegg: Berichtigung.

(Eingegangen am 19. Februar.)

In meiner jüngsten Notiz¹⁾ über die Bedeutung hoher Dissociationswärmen ist mir ein Fehler untergelaufen, für den Hinweis auf welchen ich Hrn. Prof. H. Goldschmidt-Heidelberg zu Dank verpflichtet bin. Für Wasser und Violarsäure ist nämlich die Wärmetönung des Ueberganges in die Ionen von entgegengesetztem Vorzeichen, wie bei der zum Vergleich benutzten Flusssäure; denn bei der Letzteren ist die in das chemische System bei der Ionisation eintretende Wärme negativ, die Ionisationsreaction also eine exothermische. Es bleibt demnach als Analogie zwischen der Dissociationswärme der Flusssäure und der beiden anderen Stoffe nur der hohe absolute Betrag dieser Wärmetönung bestehen. Die von mir angenommenen intramolekularen Reactionen müssten demnach bald stark exothermisch, bald stark endothermisch sein, wenn die Hypothese der Thermo-neutralität zwischen dem Ionenzustande und der dissociationsfertigen Molekel gelten soll. Die Berechtigung dieser Annahme wird sich erst an einem grösseren Beobachtungsmaterial discutiren lassen. Hr. Goldschmidt führt mir die hohe Dissociationswärme der Phenole dagegen an, bei deren Ionisation eine intramolekulare Reaction unwahrscheinlich ist. Andererseits hat Hantzsch eine meiner Hypothese ähnliche Annahme (diese Berichte 32, 3074) bereits früher gemacht. Complicirend auf das Problem wirkt jedenfalls auch die bei der Dissociation erfolgende Hydratation der Ionen, die vielfach²⁾ wahrscheinlich gemacht wurde und die erst der Messung zugänglich gemacht werden muss, ehe es möglich wird, die genannte Dissociationswärmetönung auf die Einzelvorgänge zu vertheilen.

Breslau, 17. Februar 1900.

¹⁾ Diese Berichte 33, 393, 1900, Heft 2.²⁾ Ostwald, Lehrb. (2. Aufl.) 2, 1, 801 und Abegg und Bodländer, Zeitschr. anorgan. Chem. 20, 490 (1899).

94. H. v. Pechmann: Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Pikrylacetat¹⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

Vor einiger Zeit hat Hr. J. L. Heinke²⁾ über eine auf meine Veranlassung ausgeführte Untersuchung berichtet, welche u. A. die Einwirkung von Diazomethan auf symmetrische Trinitroderivate des Benzols³⁾ zum Gegenstand hatte. Heinke hat festgestellt, dass symmetrisches Trinitrobenzol mit 4 Mol. Diazomethan reagirt, von welchen ein Mol. vollkommen, die drei übrigen unter gleichzeitiger Abspaltung ihres Stickstoffgehaltes aufgenommen werden; er wies ferner nach, dass symmetrisches Trinitrotoluol, Pikrylchlorid und Pikrylacetat sich etwas anders verhalten, indem diese nur mit 3 Mol. Diazomethan reagiren, von denen wiederum ein Molekül vollkommen, die zwei andern Moleküle unter Stickstoffverlust addirt werden.

Es ist nun gelungen, die Reaction vorläufig wenigstens in einer Richtung, nämlich in Bezug auf das addirte Molekül Diazomethan aufzuklären, während über das Schicksal der addirten Methylengruppen noch nichts Sicheres festgestellt wurde.

Die Versuche wurden mit Pikrylacetat ausgeführt. Durch Einwirkung von Diazomethan entstehen daraus zwei Verbindungen, welche schon Heinke beobachtet hat. Sie sollen bis zu ihrer vollständigen Aufklärung als Pyrazolindimethylenpikrylacetat und Trimethylenpikrylacetat bezeichnet werden.

Erwärmt man Pyrazolindimethylenpikrylacetat mit verdünnter Salpetersäure, so wird der Benzolring aboxydirt und man erhält in quantitativer Ausbeute dieselbe



welche auch durch Oxydation der Additionsproducte von Diazomethan an Fumarsäureester und einige *p*-Chinone⁴⁾ entsteht. Daraus folgt, dass obige Verbindung einen Pyrazolring enthalten und das addirte Molekül Diazomethan sich an eine Doppelbindung des Benzolrings des Pikrylacetats angelagert haben muss.

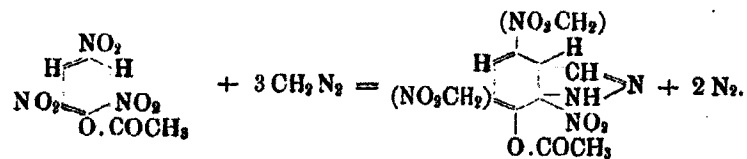
Die Verbindung scheint nur noch eine Nitrogruppe zu enthalten, die beiden anderen müssen daher mit Diazomethan reagirt haben. Da jene Nitrogruppe mit einem wahrscheinlich benachbarten Wasserstoffatom äusserst leicht als salpetrige Säure austritt, so ist zu vermuthen,

¹⁾ 17. Mittheilung über Diazomethan. ²⁾ Diese Berichte 31, 1395.

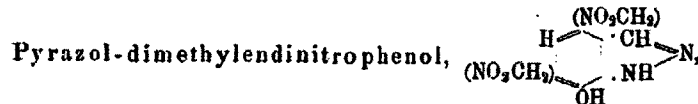
³⁾ Vgl. dessen Dissertation: Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf einige Nitroverbindungen. Tübingen 1898.

⁴⁾ H. v. Pechmann und E. Seel, diese Berichte 32, 2292.

dass die Anlagerung des Diazomethans an einer der beiden, von der Acetylgruppe des Pikrylacetats entfernten Doppelbindungen stattgefunden hat und die Reaction zwischen Diazomethan und Pikrylacetat etwa durch folgende Gleichung veranschaulicht werden kann:



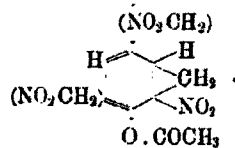
Die Verbindung theilt mit den von Heinke in dieser Hinsicht untersuchten Condensationsproducten des Diazomethans mit Trinitrobenzol u. s. w. die schon erwähnte Eigenschaft, leicht salpetrige Säure abzuspalten. Durch rauchende Salzsäure wird gleichzeitig die Acetylgruppe abgetrennt, und es entsteht



welches bei der Oxydation mit Salpetersäure ebenfalls 4.5-Pyrazoldicarbonsäure liefert.

Trimethylen-pikrylacetat. Diese Bezeichnung soll nichts Anderes andeuten, als dass die Verbindung 3 CH₂ mehr enthält als Pikrylacetat. Sie entsteht als Nebenproduct des Pyrazolinderivats und unterscheidet sich in der Zusammensetzung von ihm durch den Mindergehalt von 2 Stickstoffatomen.

E. Buchner hat gezeigt, dass Pyrazolinabkömmlinge unter Stickstoffabspaltung in Trimethylen-derivate übergehen können. Unter der Voraussetzung, dass hier ein analoger Vorgang stattgefunden hat, ist die neue Verbindung aus dem Pyrazolinderivat entstanden und enthält an Stelle des Pyrazolringes einen Trimethylenring:

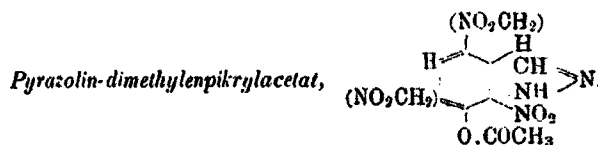


Wie die Pyrazolverbindung spaltet sie salpetrige Säure ab, bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert sie aber nicht Pyrazoldicarbonsäure, sondern nur Oxalsäure.

Von Speculationen über die Constitution der Gruppe (NO₂CH₂) soll abgesehen und einstweilen nur angeführt werden, dass sie beim Erwärmen der vorstehenden Verbindungen Hydroxylamin liefert.

Experimentelles.

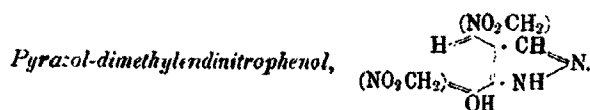
Bei der Einwirkung von Diazomethan auf Pikrylacetat erhält man die grösste Menge krystallisirenden Reactionsproductes, wenn man je 4.4 g Pikrylacetat nicht in Lösung, sondern in fein gepulvertem Zustand in überschüssiges Diazomethan, d. h. in je 2 g Diazomethan aus 10 ccm Nitrosomethylurethan einträgt. Es findet dabei eine ziemlich lebhaft Gasentwicklung statt. Nach Beendigung der Reaction vereinigt man mehrere Portionen in einer Schale, lässt den Aether bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten (auf dem Wasserbad tritt manchmal vollständige Zersetzung ein) und rührt den theils krystallinischen, theils syrupösen Rückstand mit wenig Eisessig an. Nach 24 Stunden saugt man die Krystalle ab. Aus 30 g Pikrylacetat werden 20 g krystallisirenden Rohproducts gewonnen, die Mutterlauge konnten bis jetzt nicht verwertet werden. Das Rohproduct besteht aus zwei Verbindungen, welche schon von Heinke erhalten worden sind: Pyrazolindimethylenpikrylacetat und Trimethylenpikrylacetat. Die Trennung kann folgendermassen bewerkstelligt werden. Man rührt mit kaltem Aceton zu einem dünnen Brei an, wobei — wenn man 20 g des Gemenges in Arbeit nimmt — ca. 8 g der in gelben Prismen krystallisirenden Pyrazolverbindungen ungelöst bleiben. Aus dem Filtrat wird durch sehr vorsichtigen, wiederholten Zusatz von Wasser alles Krystallisirende ausgespritzt. Der aus Prismen und Nadeln bestehende Niederschlag wird nun mit wenig Alkohol gekocht, bis die Nadeln in Lösung gehen, worauf man, ohne zu filtriren, ruhig stehen lässt. Die nach einiger Zeit abgeschiedenen Krystalle löst man zusammen mit den zuerst erhaltenen gelben Prismen in heissem Aceton, versetzt mit Wasser bis zur beginnenden Krystallisation und beobachtet nun aufmerksam, bis neben den zuerst ausfallenden Prismen Nadeln sichtbar werden. Wird in diesem Augenblick abgesaugt, so erhält man 12—13 g gelber Prismen, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Aceton bei 144° schmelzen. Aus der Mutterlauge können 5 g farbloser Nadeln, Trimethylenpikrylacetat, vom Schmp. 140—141° gewonnen werden. Die Mischung der beiden Substanzen zu ungefähr gleichen Theilen schmilzt bei 115—122°.



Hellgelbe, sechseckige Prismen. Schmp. 144° u. Z. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton; sehr schwer in Aether, Benzol. Verpufft beim Erhitzen unter Verbreitung eines grauen

Rauches; ebenso beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure. Den von Heinke publicirten Analysen sei folgende hinzugefügt:

$C_{11}H_{11}O_6N_5$. Ber. C 38.7, H 3.2.
Gef. » 39.0, » 3.5.



Lässt man vorstehende Verbindung längere Zeit mit rauchender Salzsäure stehen, so wird sie, ohne äusserlich verändert zu werden, in diesen neuen Körper verwandelt. Der nämliche Effect wird schneller durch Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure erreicht. Das Reactionsproduct wurde kurze Zeit mit Natriumacetatlösung erwärmt und dann aus Essigsäure umkrystallisirt. Farblose, durchsichtige Prismen, Schmp. 239.5°.

$C_9H_9O_5N_4$. Ber. N 22.2. Gef. N 22.3.

Die Verbindung giebt die Liebermann'sche Reaction nicht mehr, liefert aber bei der Oxydation Pyrazoldicarbonsäure. Löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten; die Lösung ist gelb und wird nach einiger Zeit farblos.

4.5-Pyrazoldicarbonsäure¹⁾.

Heinke hat durch Oxydation des Pyrazoldimethylenpikrylacetats mittels Permanganat kein greifbares Oxydationsproduct erhalten. Nachdem H. v. Pechmann und E. Seel²⁾ gezeigt haben, dass das Reactionsproduct aus Naphtazarin und Diazomethan ein Pyrazolderivat ist, weil es durch Eindampfen mit Salpetersäure glatt zu 4.5-Pyrazoldicarbonsäure oxydirt werden kann, wurde das Hauptreactionsproduct aus Pikrylacetat und Diazomethan, sowie die durch Abspaltung von salpetriger Säure daraus entstehende Verbindung der analogen Behandlung unterworfen. Uebergiesst man diese Verbindungen — zu dem Versuch genügt 0.1 g — in einem Schälchen mit etwas Wasser, fügt das nämliche Volum gewöhnliche concentrirte Salpetersäure hinzu und dampft auf dem Wasserbad ein, so hinterbleibt ein Syrup, welcher in verdünnter Salpetersäure gelöst und auf dem Wasserbad bis zu einem gewissen Punkt eingedampft, bei langsamem Erkalten zu weissen Warzen erstarrt, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnter Salpetersäure in lange feine Nadeln übergehen, welche bei 259—260° schmelzen. Sie besitzen die charakteristische Eigenschaft

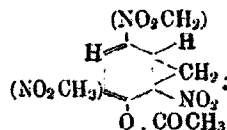
¹⁾ Die Säure ist jedenfalls identisch mit der in Brühl, Roscoe-Schor-mer's Lehrbuch der organischen Chemie 4, 203, als gallertartiger Niederschlag erwähnten 3.4-Pyrazoldicarbonsäure.

²⁾ Diese Berichte 32, 2292.

der 4.5-Pyrazoldicarbonsäure, dass die wässrige Lösung beim Abkühlen zu einer durchscheinenden Gallerte erstarrt. Die bei 105° getrocknete Substanz wurde analysirt.

$C_5H_4O_4N_2$. Ber. C 38.4, H 2.6, N 18.0.
Gef. » 38.0, » 3.1, » 18.4.

Trimethylenpikrylacetat,



Darstellung siehe oben. Feine weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 140—141°.

$C_{11}H_{11}O_6N_3$. Ber. C 42.2, H 3.5, N 13.4.
Gef. » 42.5, 42.3, » 3.2, 3.7, » 13.5.

In den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Verpufft beim Erhitzen im Reagenzrohr, aber weniger lebhaft als die Pyrazolverbindung; verhält sich ebenso gegen concentrirte Schwefelsäure. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Hydroxylamin, welches als Dibenzhydroxamsäure (Schmp. 161°), sowie durch Fehling's Lösung und die charakteristische, von E. Bamberger¹⁾ angegebene Reaction nachgewiesen wurde. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht keine Spur Pyrazoldicarbonsäure, sondern Oxalsäure.

Hrn. Dr. Andreas Jacobi habe ich für seine ausdauernde und werthvolle Unterstützung bei vorstehenden Versuchen bestens zu danken. —

95. Paul Jannasch und K. Biedermann: Ueber Fällung und Trennung des Kupfers in natronalkalischer Flüssigkeit durch Hydrazinsulfat oder Hydrazinchlorhydrat.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Schon seit geraumer Zeit hat den Einen von uns die quantitative Ausfällung des Kupfers bei Gegenwart reichlicherer Mengen überschüssiger Natronlauge resp. Kalilauge beschäftigt, um diese zu einer Anzahl von Metalltrennungen benutzen zu können. Quantitative Trennungen in dieser Richtung gelangen bis jetzt nur bei denjenigen Metallen, deren Hyperoxyde (Wasserstoffsperoxydmethoden) oder Hydroxyde in überschüssiger Natronlauge so gut wie unlöslich sind, wie beispiels-

¹⁾ Diese Berichte 32, 1805.

weise Mangan von Arsen and Eisen von Arsen¹⁾. Das ist jedoch unter den gleichen Verhältnissen für das Kupferoxyd, das von Natronlauge etwas gelöst wird, nicht der Fall und nur dann genau ausführbar, wenn sich der Ueberschuss des Natrons nach der erfolgten Ausfällung wieder möglichst vollständig abstumpfen lässt etc.²⁾, wofür ich gegenwärtig noch einzelne Versuche, die bereits erfolgreich waren, anstellen lasse.

Die ersten, unmittelbar genauen Fällungen und Trennungen gelangen mir mit Hrn. H. v. Winkler unter Benutzung von Hydroxylamin, welches das Kupfer auch aus stark alkalischen Lösungen vollständig als Kupferoxydul ausfällt. Nach Ueberwindung verschiedener kleiner technischer Schwierigkeiten bei der Abfiltration des Niederschlages zur Vermeidung des Trübedurchlaufens und spurenweiser Wiederoxydation erzielten wir recht zufriedenstellende Resultate, einmal für die blosse Kupferfällung und weiterhin bei deren Trennung von Zink und Arsen.

Alle soeben aufgeführten, kleinen Nachtheile kamen aber ganz in Wegfall, als ich zusammen mit Hrn. K. Biedermann das Hydroxylamin durch das von Curtius entdeckte Hydrazin ersetzte, dessen Sulfat uns der genannte Forscher für die nachfolgende Arbeit in jeder Menge zur Verfügung stellte.

I. Die Kupferbestimmung.

Der Versuch, aus alkalischer Lösung Kupfer quantitativ bei Gegenwart von Hydrazinsulfat zu fällen, ergab ein recht günstiges Resultat. Wir nahmen zur Ausführung der Analyse eine genau abgewogene Menge Kupfersulfat, brachten dieselbe in einem Bechergläschen durch heisses Wasser in Lösung und gossen Letztere unter Umrühren in eine geräumige Berliner Porzellanschale, in welcher sich eine Auflösung von reinem Aetznatron (5 g NaOH: 50 ccm H₂O) befand³⁾. Da das Kupfersulfat der Lauge in der Kälte zugefügt wird, so entsteht zunächst ein blassblauer, wenig sichtbarer Niederschlag von Kupferhydroxyd. Man fügt nun dieser Fällung eine bereitgehaltene, zum Kochen erhitzte 3-proc. Hydrazinsulfatlösung (ca. 1—2 ccm) hinzu und rührt unter langsamem Erwärmen auf einer Asbestplatte oder einem Wasserbade um. Es bildet sich sogleich unter Gasentwicklung

¹⁾ cf. P. Jannasch, »Praktischer Leitfaden d. Gewichts-Analyse« S. 65.

²⁾ cf. a. a. O. S. 98, wo dieses Umstandes, als bekannt vorausgesetzt, nicht speciell gedacht wurde.

³⁾ Alle von uns gebrauchten Ueberschüsse an Natron und Hydrazin brauchen nicht als absolute aufgefasst zu werden, sondern sind relative. Wir geben jeweils für uns bewährte Vorschriften an. Jeder mit den betreffenden Trennungen vertraute Analytiker wird den nothwendigen Ueberschuss an Fällungs- und Lösungs-Mittel bald zu treffen und zu beurtheilen verstehen.

Kupferoxydul, welches bei weiterem Zusatz von ungefähr 3 ccm der Hydrazinlösung unter Farbenumschlag in Braunroth zu metallischem Kupfer reducirt wird. Dieser Niederschlag setzt sich rasch und gut zu Boden. Um ihn abzufiltriren, ist es vor Allem geboten, die Flüssigkeit erkalten zu lassen oder besser mit ausgekochtem Wasser zu verdünnen, damit nicht das freie Alkali das Filter zu sehr angreift. Ferner ist es sehr praktisch, ein Doppelfilter zu verwenden. Am zweckmässigsten nimmt man hierzu nicht zwei gleich grosse Filter, sondern lässt das innere um etwa 2 cm im Durchmesser kleiner sein als das äussere. Man vermeidet dadurch beim Auswaschen leichter ein Uebersteigen von Niederschlagpartikelchen über den Filterrand. Das Auswaschen selbst geschieht mit heissem Wasser und zwar so lange, bis die abtropfende Flüssigkeit nicht mehr mit Lakmuspapier reagirt und auch auf Platinblech verdampft keinen Rückstand ergibt. Nun trocknet man das Gauze bei 90°, verascht dann das Filter getrennt vom Kupfer in einem gewogenen Porzellantiegel, fügt darnach allen Niederschlag hinzu und glüht im Sauerstoffstrom über einer gewöhnlichen Gasflamme. Ein Glühen im Sauerstoffstrom ist jedoch nicht unbedingt erforderlich, wenn man die Vorsicht gebraucht, mit einem Platinspatel ab und zu das glühende Product zu lockern und allseitig mit der umgebenden Glühluft in Berührung zu bringen. Man glüht bis zur Gewichtskonstanz und kann nachträglich noch die Vollständigkeit der Oxydation zu Kupferoxyd durch schliessliche Behandlung desselben mit einem Tropfen concentrirter Salpetersäure u. s. f. feststellen. Dergleichen haben wir ab und zu ein nachträgliches kurzes Glühen im Sauerstoff als Controlle der Vollständigkeit der Oxydation angewandt.

I. Analyse: 0.2218 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$: 0.0704 g $\text{CuO} = 0.0562$ g $\text{Cu} = 25.29$ pCt. (Theorie = 25.42 pCt.).

II. Analyse: 0.2094 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$: 0.0666 g $\text{CuO} = 0.0532$ g $\text{Cu} = 25.41$ pCt. (Theorie = 25.42 pCt.).

II. Trennung von Kupfer und Zink.

Angewandt hierzu wurden Zinkkulfat und Kupfervitriol. Diese Salze lösten wir in einer beliebigen, aber nicht zu reichlich bemessenen Menge Wassers und fügten die vollkommen klare Lösung tropfenweise unter beständigem Umrühren einer 10-procentigen Natronlauge (50 ccm), welche sich in einer glatten Berliner Schale befand, hinzu. Es ist unbedingt nöthig, die Fällung in einer solchen Schale¹⁾ vorzunehmen, da selbst Kaliglas weniger widerstandsfähig gegen alkalische Hydrazinlösung ist und damit eine Verunreinigung veran-

¹⁾ Bei einigen Versuchen bewährten sich Platinschalen weniger gut, weil sich bei ihnen an einzelnen Stellen das Kupfer sehr fest anhaltend niederschlug.

lassen kann. Der kalten und einen grossen Ueberschuss an Natronlauge enthaltenden Flüssigkeit giebt man nunmehr 5 ccm einer dreiprocentigen Hydrazinlösung zu und erhitzt langsam unter Umrühren auf einem Asbestdrahtnetz. Es trat jetzt eine vollkommene, nach Erhitzen von wenigen Minuten zu Klümpchen zusammengeballte, rein rothbraune Ausscheidung von Kupfer ein, welche sich nach dem Erkalten und Verdünnen in der schon unter I beschriebenen Weise leicht abfiltriren lässt. Der gesammelte Niederschlag wird anhaltend mit heissem Wasser ausgewaschen. Beigemengte Zinkhydroxydspuren können durch eine vorausgehende Sonderwaschung mit warmer, ganz verdünnter Natronlauge beseitigt werden. Wir haben aber solche Verunreinigung bei den Dutzenden von Trennungen nach der Hydrazin-Methode so gut wie niemals beobachtet. Das bei 90° getrocknete Kupfer verascht man wieder wie bei I. im offenen Porzellantiegel durch einfaches, kräftiges Durchglühen (unter Zertheilung gröberer Stückchen) bis zur Gewichtsconstanz, wenn ja nöthig unter schliesslicher Zuhilfenahme von Sauerstoffgas resp. einiger Tröpfchen starker, rückstandsfrei verdampfender Salpetersäure.

Das das Zink enthaltende Filtrat wird so lange mit ziemlich concentrirter Salzsäure versetzt, bis der nach einiger Zeit entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat und die klare, farblose Flüssigkeit deutlich sauer reagirt. Jetzt fügt man vorsichtig die überschüssige Sodalösung unter Umschütteln aus einer Pipette unter der Flüssigkeitsoberfläche hinzu, hierbei das nur zu ein Drittel angefüllte Becherglas stets mit einer durchlochten Uhrschaale bedeckt haltend. Man verhütet so am besten alles Ueberschäumen und Verspritzen. Dieser Niederschlag von Zinkcarbonat ist in bekannter Art weiter zu behandeln und zu wägen. Das geglühte Zinkoxyd muss rein weiss sein und sich klar in sehr verdünnter Essigsäure lösen, sonst enthält es Spuren von Kieselsäure, was wir übrigens nur ausnahmsweise beobachteten.

I. Analyse: 0.2940 g $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O} + 0.1525 \text{ g ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$
 = 0.4465 g Sbst.: 0.0985 g $\text{CuO} = 0.0746 \text{ g Cu} = 16.73 \text{ pCt.}$ (Theorie = 16.77 pCt.) und 0.0481 g $\text{ZnO} = 0.343 \text{ g Zn} = 7.68 \text{ pCt.}$ (Theorie = 7.74 pCt.).

II. Analyse: 0.3040 g $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O} + 0.1890 \text{ g ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$
 = 0.4930 g Sbst.: 0.0949 g $\text{CuO} = 0.0770 \text{ g Cu} = 15.61 \text{ pCt.}$ (Theorie = 15.69 pCt.) und 0.0527 g $\text{ZnO} = 0.423 \text{ g Zn} = 8.58 \text{ pCt.}$ (Theorie = 8.68 pCt.).

III. Trennung von Kupfer und Arsen.

Zur Ausführung dieser Trennung benutzten wir als Grundlage Kupfersulfat und arsenige Säure, welche Letztere mit einigen Tropfen starker Salpetersäure zu Arsensäure oxydirt und dadurch zur klaren Lösung gebracht wurde. Die Flüssigkeit wird tropfenweise einer 10-procentigen Natronlauge (40–50 ccm) unter Umrühren zugegeben

und dann durch Erwärmen nach Zusatz von 4—5 ccm Hydrazinsulfatlösung das Kupfer gefällt. Der in vorzüglicher Beschaffenheit ausgeschiedene Niederschlag wurde wie früher weiter verarbeitet.

Das im Filtrat befindliche Natriumarseniat wurde folgendermassen bestimmt: Um zunächst die überschüssige Natronlauge zu entfernen, übersättigt man mit Salzsäure, am Schluss mit ein wenig zugemischter Salpetersäure, und dampft dann das Ganze unter steter Gegenwart von etwas Salpetersäure auf 80 ccm ein. Hat sich der Lösung Kieselsäure aus Glasgefässen beigemischt, so muss man nur mit Salpetersäure übersättigen, vollkommen zur Trockne bringen, den Rückstand mit Salpetersäure und Wasser wieder aufnehmen und von dem Ungelöstgebliebenen abfiltrieren. Man lässt nun die klare, farblose Lösung erkalten und fügt überschüssiges Ammoniak und frische Magnesiummischung in geringem Ueberschuss hinzu. Nach 15—24-stündigem Stehen (bei öfterem Umrühren) in der Kälte kann das häufig in Form sehr schön ausgebildeter, nadelförmiger Krystalle ausgefallene Ammoniummagnesiumarseniat abfiltrirt werden. Die weitere Behandlung dieses Niederschlages und dessen Wägung geschieht nach den im Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse, pag. 64, genau beschriebenen Angaben.

I. Analyse: $0.1255 \text{ g As}_2\text{O}_3 + 0.2801 \text{ g CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O} = 0.4056 \text{ g Sbst.}$
 $0.1964 \text{ g Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0.0948 \text{ As} = 23.37 \text{ pCt. (Theorie} = 23.41 \text{ pCt.)}$ und
 $0.0886 \text{ g CuO} = 0.0708 \text{ g Cu} = 17.46 \text{ pCt. (Theorie} = 17.53 \text{ pCt.)}$.

II. Analyse: $0.2280 \text{ g As}_2\text{O}_3 + 0.2556 \text{ g CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O} = 0.4786 \text{ g Sbst.}$
 $0.3495 \text{ g Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0.1687 \text{ As} = 35.24 \text{ pCt. (Theorie} = 35.29 \text{ pCt.)}$
 und $0.0813 \text{ g CuO} = 0.0649 \text{ g Cu} = 13.56 \text{ pCt. (Theorie} = 13.68 \text{ pCt.)}$.

IV. Trennung von Kupfer und Zinn.

Nach einer längeren Reihe von Versuchen und mehr als 30 Trennungen gelang es uns auch, auf Grundlage der schon besprochenen Versuchsbedingungen, eine genaue, brauchbare, quantitative Scheidung von Kupfer und Zinn ausfindig zu machen. Zu diesem Zwecke behandelten wir Gemenge von reinem Kupfer und Zinn mit nicht mehr Königswasser, als unbedingt erforderlich ist, um eine klare grüne Lösung zu liefern. Bei Verwendung eines grösseren Ueberschusses des Säuregemisches muss dieser nach erfolgter Lösung durch Abdampfen bei mässiger Hitze wieder entfernt werden. Zur Hälfte mit Wasser verdünnt, giebt man diese Flüssigkeit tropfenweise zu einer heissen, aus reinem Aetznatron von dem 15-fachen Gewichte der gelösten Metalle hergestellten Lauge, welcher 2—3 g Hydrazinchlorhydrat beigefügt sind. Die Wirkung des hier angewandten Chlorids ist dieselbe wie diejenige des zu den vorausgehenden Trennungen gebrauchten Sulfats, doch machten wir bei einer grossen Anzahl von Kupfer- und Zinn-Trennungen die Wahrnehmung, dass die

gleichzeitige Gegenwart von Sulfaten die Genauigkeit der Analysen beeinträchtigt, indem sich hierbei stets Spuren von Zinn der Kupferfällung beimengen und darnach selbst durch Auswaschen des Niederschlages mit warmer verdünnter Natronlauge nicht mehr entfernen liessen, sodass die Kupferwerthe um eine Kleinigkeit zu hoch ausfielen. Das so gefällte Kupfer wird eine Zeit lang in der Porzellanschale bei Gegenwart des überschüssigen Hydrazins erhitzt; diese stärkere Erwärmung hat den Zweck, etwa mitgerissenes Zinn als Natriumstannat wieder in Lösung zu bringen, was bei Abwesenheit von Sulfaten gut gelingt, selbstverständlich der hierzu nöthige Ueberschuss an freiem Natron in der Flüssigkeit vorausgesetzt. Nach Abkühlung und ev. Verdünnen mit ausgekochtem Wasser filtrirt man den Niederschlag durch ein Doppelfilter ab und wäscht tüchtig mit siedendem Wasser aus. Auch wird man aus einem zu hellen Farbenton der Fällung schon entnechmen, ob noch ein mehrfaches Waschen mit warmer, verdünnter Natronlauge vorausgehen soll. Die weitere Behandlung geschieht in analoger Weise wie bei den früheren Kupfentrennungen.

Die das Zinn enthaltende alkalische Lösung übersättigt man schwach mit starker Salzsäure. In dieser Flüssigkeit bewirkt jetzt überschüssiges Ammoniak eine Fällung von Zinnhydroxyd, welches sich jedoch auf Zusatz von gelbem Schwefelammonium leicht wieder löst. Das Ganze wird auf dem Wasserbade eine Zeit lang erhitzt und darnach vorsichtig mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Die entstehende Fällung von Zinnsulfid setzt sich nach etwa einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade klar ab und ist leicht filtrirbar. Den mit warmem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschenen Niederschlag führt man behufs Wägung durch mässiges Glühen, zum Schluss in einem Sauerstoffstrome, in Zinnsäure über (a. a. O. S. 174).

I. Analyse. $0.0813 \text{ g Cu} + 0.2836 \text{ g Sn} = 0.3149 \text{ g Sbst.} : 0.1014 \text{ g CuO} = 0.0810 \text{ Cu} = 25.72 \text{ pCt. (Theorie} = 25.31)$ und $0.2965 \text{ Sn O}_2 = 0.2832 \text{ Sn} = 74.06 \text{ pCt. (Theorie} = 74.18 \text{ pCt.)}$.

II. Analyse: $0.1247 \text{ g Cu} + 0.2729 \text{ Sn} = 0.3976 \text{ g Sbst.} : 0.1558 \text{ CuO} = 0.1244 \text{ Cu} = 31.28 \text{ pCt. (Theorie} = 31.33 \text{ pCt.)}$ und $0.3461 \text{ Sn O}_2 = 0.2723 \text{ Sn} = 68.48 \text{ pCt. (Theorie} = 68.61 \text{ pCt.)}$.

Heidelberg, Universitätslaboratorium. Februar 1900.

96. A. Ladenburg und C. Krügel: Ueber die Messung tiefer Temperaturen. II.¹⁾

(Eingegangen am 21. Februar.)

Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes haben wir es für richtig gehalten, unsere früheren Resultate durch neue Versuche zu controlliren. Es haben sich dabei Differenzen von 1—2° herausgestellt, sodass also die Fehler innerhalb der früher von uns angegebenen Grössen liegen²⁾. Immerhin aber halten wir die jetzigen Angaben für zuverlässiger, da die Versuche noch mit grösserer Sorgfalt als das erste Mal angestellt wurden.

Als feste Punkte zur Aichung haben wir wieder die Siedepunkte von Aethylen und flüssiger Luft und den Sublimationspunkt der festen Kohlensäure gewählt. Letzteren fanden wir wesentlich, d. h. um 1° von der früheren Bestimmung verschieden. Eine bestimmte Erklärung können wir dafür nicht geben. Wir glauben die Ursache in der Unsicherheit bei der Ablesung des Wasserstoffthermometers suchen zu sollen.

Die am Wasserstoffthermometer und am Voltmeter abgelesenen Zahlen waren für die oben bezeichneten Punkte:

—191.25°	entsprechend	7.57	Millivolt.
—102.9°	»	4.70	»
—77.5°	»	3.62	»

Daraus berechnet sich die Gleichung:

$$t = -22.9049x + 1.07753x^2 - 0.18351x^3,$$

worin t die Temperatur in Celsiusgraden, x die zugehörigen Millivoltzahlen bedeuten.

Wir haben diese Gleichung durch 2 Messungen controllirt und zwar durch den Siedepunkt des Methans und durch den Schmelzpunkt des Aethers. Das Methan wurde diesmal aus Zinkmethyl dargestellt. Auch in dieser Weise erhält man kein ganz reines Gas, doch war der Siedepunkt constant genug, um die Ablesung am Wasserstoffthermometer und am Voltmeter zu gestatten.

Für den Siedepunkt des Methans wurde gefunden —162°. Die Ablesung am Voltmeter ergab 6.75 Millivolt.

Berechnet man t nach obiger Gleichung für $x = 6.75$, so findet sich

$$t = -161.95°.$$

¹⁾ Erste Mittheilung: diese Berichte 32, 1818.

²⁾ Die grössere Abweichung bei dem Siedepunkt des Methans erklärt sich durch die Unreinheit dieses Gases, wenn es, wie das früher geschah, aus essigsaurem Baryum hergestellt wird.

Der Schmelzpunkt des Aethers wurde am Wasserstoff-Thermometer zu -113.6° gefunden. Die entsprechende Voltzahl war 5.10. Daraus berechnet sich $t = -113.1^{\circ}$.

Wir lassen nun die von uns gefundenen Zahlen in einer Tabelle folgen und bemerken, dass wir den früher untersuchten Körpern noch Salzsäure, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff-Säure und Schwefelwasserstoff hinzugefügt haben, wobei auf die Reindarstellung dieser Verbindungen besondere Rücksicht genommen wurde:

Substanz	Millivolt	Siedepunkt	Druck	Millivolt	Schmelzpunkt
Sauerstoff	7.33	-182.2°	745.0 mm	—	—
Stickoxyd	6.15	-142.8°	757.2 mm	6.4	-150.5°
Ammoniak	—	—	—	8.53	-75.5°
Salzsäure ¹⁾	3.87	-83.1°	755.4 mm	5.03	-111.3°
Bromwasserstoff	3.19	-68.1°	755.4 mm	4.0	-86.13°
Jodwasserstoff	1.70	-36.7°	751.7 mm	2.4	-51.3°
Schwefelwasserstoff	2.83	-60.4°	755.2 mm	3.88	-82.9°
Methan	6.75	-162°	751.0 mm	—	—
Aethan	3.91	-84.1°	749.0 mm	7.05	-172.1°
Propylen	2.25	-48.2°	749.0 mm	—	bleibt flüssig
Trimethylen	etwa 1.55	etwa -34°	749.0 mm	5.6	-126.6°
Acetylen	Sublimirt: 3.84	-82.4°	—	—	—
Toluol	—	$+110^{\circ}$	—	4.3	-93.2°
Aethylbenzol	—	$+135-136^{\circ}$	—	4.3	-93.2°
Mesitylen	—	$+164^{\circ}$	—	etwa 2.7 cm	-57.5°
Cymol	—	—	—	3.44	-73.5°
Chlormethyl	—	—	—	4.7	-102.9°
Bromäthyl	—	—	—	5.2	-115.8°
Jodäthyl	—	—	—	5.0—5.1	$-110.6-113.1^{\circ}$
Methylalkohol	—	—	—	4.33	-93.9°
Aethylalkohol	—	—	—	5.05	-111.8°
Aether	—	—	—	5.1	-113.1°
Aldehyd	—	—	—	5.38	-120.6°
Aceton	—	—	—	4.33	-93.9°
Glykol	—	—	—	0.7	-15.6°
Ameisens. Methyl	—	$+32-33^{\circ}$	—	4.6	-100.4°
Essigester	—	—	—	3.84	-82.4°
Aethylamin	—	$19-20^{\circ}$	—	3.9	-83.8°

Breslau, October 1899.

¹⁾ Vergl. Estereicher, Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 605.

97. L. Spiegel: Die Bedeutung des Nitrit-Nachweises im Trinkwasser.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Zum Nachweis geringer Mengen von salpetriger Säure hat jüngst¹⁾ H. Erdmann ein neues Reagens angegeben, nämlich die 1,8-Amidnaphtol-4,6-disulfosäure nach vorangehender Einwirkung von Sulfanilsäure. Durch das freundliche Entgegenkommen des Hrn. Prof. Erdmann und der von ihm mit der Versendung betrauten Firma in Besitz des Reagens gelangt, fand ich die Empfindlichkeit desselben etwas geringer als die von Kaliumjodid-Stärke und des Lunge-Ilosvay'schen Reagens. Der Vortheil, dass es einerseits mit anderen Körpern keine ähnliche Reaction liefert, andererseits durch solche nicht in seiner Wirkung beeinträchtigt wird, mag es aber in vielen Fällen als geeigneten Ersatz jener erscheinen lassen.

Wenn aber Erdmann in seiner Mittheilung und mehr noch in der Gebrauchsanweisung zu der gesetzlich geschützten »Wasserprüfungsmethode Bagdad«, welche der von der Firma Schwarzkose versandten Probe beiliegt, diese Reaction als ausschlaggebend für die Beurtheilung von Trinkwasser hinstellt, so fordert dies zum Widerspruch heraus. Denn es beruht auf unrichtigen bzw. übertriebenen Vorstellungen über die Bedeutung des Auftretens von Nitrit im Wasser. Auch Andere haben wohl schon dieses Auftreten als ein unter allen Umständen verdächtiges Zeichen aufgefasst, aber so schroff wie Hr. Erdmann (in der erwähnten Gebrauchsanweisung) hat noch Niemand die Sätze aufgestellt:

»Die salpetrige Säure fehlt in keinem Wasser, welches mit kleinen (durch Geruch und Geschmack nicht mehr wahrnehmbaren) Mengen thierischer Stoffe verunreinigt ist . . . « und

»Andererseits ist jedes gute Trinkwasser frei von salpetriger Säure.«

Wären diese Behauptungen richtig, so wären mit einem Schlage die Einwände der Hygieniker gegen die chemischen Wasseruntersuchungsmethoden beseitigt; denn diese stützen sich darauf, dass die chemische Untersuchung einerseits zur Beanstandung guten Wassers führen kann, andererseits die wirklich vorhandene Verunreinigung nicht immer nachweist²⁾. Leider aber sind die angeführten Sätze so wenig begründet, dass im Gegentheil diesen Einwänden durch sie nur neue Nahrung geboten wird.

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, Gründe und Gegen Gründe einer kurzen Besprechung zu unterziehen, muss aber zuvor noch auf

¹⁾ Diese Berichte 88, 210.

²⁾ Vergl. z. B. Flügge, Zeitschr. f. Hygiene 22, 445.

die mehrerwähnte Gebrauchsanweisung zurückkommen, weil deren Inhalt zum Vergleich mit dem Folgenden dienen soll.

Diese Anweisung enthält zum Schlusse 3 Farbenmuster zum Vergleich mit der bei Einhaltung der Vorschrift in dem zu untersuchenden Wasser nach einer Stunde entwickelten Färbung und eine Angabe, wie das Wasser danach zu beurtheilen sei. Ich habe mit Lösungen bekannten Nitritgehaltes ermittelt, welcher Concentration diese Färbungen ungefähr entsprechen und füge diese Werthe bei:

Farbe No. I (eben wahrnehmbare Rosafärbung) $\frac{1}{10000000}$ -Normal-
lösung = 0.0014 mg Stickstoff im Liter »würde einem zwar nicht
guten, aber doch zur Noth verwendbaren Wasser entsprechen«,

Farbe No. II (rosaviolett) $\frac{1}{1000000}$ -Normallösung = 0.014 mg
im Liter »einem zu Trinkzwecken völlig unzulässigen Wasser«,

Farbe No. III (intensives leuchtendes Bordeauxroth) $\frac{1}{100000}$ -Nor-
mallösung = 0.14 mg im Liter »einem höchst gefährlichen und ge-
sundheitsschädlichen Wasser«.

Erdmann begründet die Wichtigkeit des Nachweises sehr kleiner Nitritmengen damit, dass diese ein Hinweis auf das Vorkommen pathogener Bacterien wären. Nun ist es richtig, dass eine ganze Anzahl von solchen unter geeigneten Umständen Nitrit producirt (ein Verhalten, das zuweilen zur Diagnose einzelner Arten mit herangezogen wird), aber die Mengen, welche auf solche Weise gebildet werden, sind doch vielfach so gering, dass ich bis auf Weiteres bezweifle, dass Erdmann's Verfahren ihre Entdeckung nach ergiebiger Verdünnung mit nitritfreiem Wasser gewährleisten würde. Mit den bisherigen empfindlichsten, in dieser Beziehung dem Erdmann'schen z. Th. überlegenen Reagentien kann man z. B. nach Beijerinck¹⁾ in Choleraculturen, welche bei Zusatz von Säuren die Indolroth-
Reaction geben, vielfach kein Nitrit nachweisen; und selbst die hier-
nach äusserst geringe, zum Zustandekommen der Rothreaction er-
forderliche Nitritmenge findet sich in den Culturen nicht immer,
sondern muss zuweilen noch künstlich zugeführt werden. Dass trotz
Gegenwart nitritzeugender Mikroben und genügenden Nährmaterials
keine Nitrite im Wasser nachgewiesen werden können, dafür kann ich
aus meiner eigenen Erfahrung anführen, dass die Untersuchung des
Spirewassers in den Jahren 1885/86²⁾ niemals die geringste Spur

¹⁾ Centralbl. f. Bacteriol. 12, 715.

²⁾ Veröffentlicht von Proskauer und Plagge, Zeitschr. f. Hygiene
2, 401; Proskauer, ebenda 9, 103.

von Nitriten zeigte, während zur gleichen Zeit Heraeus¹⁾ daraus einen Nitritbildner isoliren konnte.

Es ist ferner durchaus verfehlt, anzunehmen, dass vorwiegend pathogene Bacterienarten Nitrite bilden. Diese Eigenschaft findet sich vielmehr auch unter den saprophytischen Arten weit verbreitet. Solche Nitritbildner finden sich, wie u. A. Heraeus zeigte, in fließendem Wasser, im Erdboden, selbst in der Luft, und einzelne können ihre Wirksamkeit auch bei ausgiebigem Luftzutritt entfalten. Erst neuerdings hat wieder Beijerinck²⁾ eine Streptothrixart, welche energisch Nitrit bildet, als weit verbreitete, insbesondere auch an den Wurzeln vieler Pflanzen haftende und seiner Meinung nach die Humifizierung des Bodens wesentlich fördernde Erdbacterie beschrieben.

Vor Allem aber finden sich Quantitäten Nitrit, welche im Vergleich zu den durch pathogene Mikroorganismen erzeugten recht beträchtlich genannt werden müssen, in den meteorischen Niederschlägen. Chabrier³⁾ fand darin von 0.00 (ganz vereinzelter Befund) bis 1.03 mg Nitrit-Stickstoff pro Liter, meistens, wenigstens in den Winter- und Frühjahrs-Monaten, ca. 0.3 mg.

Auch die älteren Angaben von Goppelsroeder⁴⁾ und Knop⁵⁾ über den angeblichen Nitratsstickstoff der Niederschläge müssen wohl nach den experimentell gestützten Darlegungen Chabrier's auf Nitrit-Stickstoff bezogen werden. Goppelsroeder fand 0.1—3.5 mg im Liter der Niederschläge⁶⁾, Knop gewöhnlich 0.026—0.26 mg und, dadurch veranlasst, im Quell-, Fluss-, Teich-, Brunnen- und Drain-Wasser 0.026—0.0026 mg Stickstoff. Man vergleiche diese Werthe mit den von Erdmann aufgestellten Kriterien, und das Unberechtigte derselben wird sofort in die Augen springen, insbesondere die Falschheit der Behauptung, dass »jedes gute Trinkwasser frei von salpetriger Säure« sei.

Im Einklange damit steht der Gehalt, den Wasser z. B. im Laboratorium durch den Einfluss brennender Gasflammen u. dgl. annimmt. Destillirt man gänzlich nitritfreies Wasser aus einem Kessel mit Gasfeuerung, so kann es mit dem Erdmann'schen Reagens bereits eine Färbung = Nr. I der Farbenskala annehmen, sodass ein auf Grund der Anweisung untersuchender Chemiker schon genöthigt wäre, ein aus solchem Wasser bereitetes Mineralwasser zu beanstan-

¹⁾ Inaugural-Dissertation Berlin 1886; Zeitschr. f. Hygiene 1, 193.

²⁾ Centralbl. f. Bacteriol. [II] 6, 1.

³⁾ Compt. rend. 68, 540 u. 73, 485.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 1, 109 u. 2, 58.

⁵⁾ Kreislauf des Stoffes. Leipzig 1868.

⁶⁾ Da die Bestimmung nach der Indigomethode erfolgte, würden sich für Nitrit-Stickstoff noch höhere Werthe berechnen.

den. Lässt man das Wasser aber gar einige Tage in der Nähe eines brennenden Bunsenbrenners, so erhält man eine Reaction, welche Nr. II, ja selbst Nr. III, also »einem höchst gefährlichen und gesundheitsschädlichen Wasser« entsprechen kann. Zu ähnlichen Resultaten gelangte ich, wenn das Wasser kurze Zeit mit Thierkohle geschüttelt wurde, eine Thatsache, die mit Rücksicht auf die vielfach in Haushaltungen zur Reinigung des Wassers im Gebrauch befindlichen Kohlefilter Beachtung verdient.

Es müsste nach alledem Wunder nehmen, wenn die Angaben Erdmann's den Thatsachen entsprächen. Inwieweit dies bei dem ihm persönlich zu Gebote stehenden Materiale der Fall war, lässt sich nicht beurtheilen, da bisher keine Publication desselben vorliegt. Dagegen sind von anderen Orten längst Befunde bekannt, welche das Gegentheil zeigen. Dass Spreewasser trotz offenkundiger Verunreinigungen kein Nitrit enthält, ist bereits angegeben. Ich will hier nur noch die Resultate Harazi's über Untersuchung des Grundwassers in Breslau¹⁾ anführen. Bei dieser sehr eingehenden Untersuchung ergaben sich tadellose Brunnen, deren Anlage »jede Infectionsgefahr ausschloss«, mit Nitritgehalt, der als »stark« bezeichnet wird, und andererseits Brunnen, deren Benutzung zu Trinkzwecken als unzulässig nur unter besonderen Bedingungen zulässig bezeichnet werden musste, in denen keine Spur von Nitrit gefunden wurde. Flügge gelangt auf Grund dieser Untersuchungen zu dem Schluss, dass Nitrit sich stets in feinporigem, lehmhaltigem, dauernd feuchtem Boden finde.

Wir können hiernach dem Auftreten von Nitritverbindungen im Wasser keinen anderen Werth beimessen, als dem der anderen Stickstoffverbindungen. Es erscheint aber nicht unbedenklich, gerade sie zum Maassstabe dafür zu machen. Denn die salpetrige Säure ist gerade dasjenige Product, welches am allerschnellsten, und zwar vielfach auch durch Bacterienthätigkeit, wieder verschwindet. Erdmann giebt dies selbst zu, indem er empfiehlt, die etwaigen Vergleichslösungen frisch zu bereiten; er macht dann aber auf Grund eines Falles, in welchem das betreffende Wasser vermuthlich in verschlossener Flasche oder unter sonstigen besonderen Bedingungen aufbewahrt war, die kühne Annahme, dass die salpetrige Säure die Lebenszeit der sie erzeugenden Mikroorganismen erheblich überdaure²⁾. Mannigfache Beobachtungen der Bacteriologen sprechen indessen dagegen, diese Erscheinung als Regel zu betrachten.

¹⁾ Zeitschr. f. Hygiene 22, 400.

²⁾ In der Mittheilung vermisste ich übrigens den Nachweis, dass die Nitritbildner wirklich abgestorben waren. Bei der bekannten Widerstandsfähigkeit der Milzbrandsporen, um die es sich in diesem Falle handelt, wäre dieser Nachweis aber durchaus nothwendig.

Es kommt somit dem Nachweis von Nitrit weder im positiven noch im negativen Sinne die ausschlaggebende Bedeutung für die Wasserprüfung zu, welche Erdmann ihm beilegt. Jeder auf dem Gebiete erfahrene Chemiker weiss, dass nur die Gesamt-Untersuchung eines Wassers unter Berücksichtigung der Bodenverhältnisse ein einigermaassen zutreffendes Urtheil gestattet. Hierbei mag ihm, der die Resultate in ihrer wahren Bedeutung zu würdigen weiss, das neue Reagens an Stelle weniger specifischer von Nutzen sein. Nach der ganzen Art des Erdmann'schen Vorgehens scheint er aber dasselbe für Laien bestimmt zu haben.

Will man diese zur Beurtheilung des Trinkwassers nach dem Nitritgehalt anleiten, wozu ja die Möglichkeit des scharfen und bequemen Nachweises verlockt, und was unter besonderen Umständen statthaft sein kann, so empfiehlt sich jedenfalls ein Reagens, das eine sehr auffällige Reaction erst bei einem wirklich verdächtigen Gehalt zeigt, nicht aber ein solches, das dem Unkundigen auch harmloses Wasser verleiden kann. Vorbedingung ist natürlich, dass die Reaction durch andere Bestandtheile des Wassers nicht beeinflusst wird, eine Vorbedingung, die von einigen der empfindlichsten Nitrit-Reagentien nicht erfüllt wird.

Ich schlage hierfür das Guajacol oder Kreosot vor, das in den in Betracht kommenden Fällen, bei Expeditionen in unbekannte Gebiete, meist zur Verfügung steht. Guajacol giebt nach Adrian¹⁾ in verdünnter wässriger Lösung mit salpetriger Säure eine charakteristische Orangefärbung, Kreosot eine mehr gelbliche. Adrian empfahl die Reaction zur Untersuchung des Guajacols, für den vorliegenden Zweck ist sie meines Wissens noch nicht verwendet. Ich habe daher einige Versuche hierüber angestellt. Zur Verwendung kam eine durch Schütteln von Guajacol mit Wasser und Filtriren hergestellte Lösung, das Gemisch deraelben und der zu prüfenden Nitritlösung wurde mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert.

Es ergab sich, dass die Färbung bei $\frac{1}{100000}$ -Normalnitritlösung noch fast sofort sehr deutlich auftritt und sich noch bei $\frac{1}{1000000}$ -Normallösung inuerhalb $\frac{1}{2}$ —1 Stunde zu vollkommener Deutlichkeit entwickelt. Oxydirende Agentien, wie Nitrate, Chlorate, Wasserstoff-superoxyd, rufen keine Färbung hervor und beeinträchtigen auch das Zustandekommen der Reaction nicht. Eisenoxydsalze, welche in stärkerer Lösung mit Guajacol eine Färbung liefern, sind bei den praktisch in Betracht kommenden Concentrationen belanglos. So beeinflusst selbst ein Gehalt von 20 mg Eisen im Liter weder Art noch Intensität der Färbung selbst bei sehr verdünnten Nitritlösungen.

¹⁾ Journ. pharm. chim. [6] 5, 174.

Ob man das Erdmann'sche oder das hier vorgeschlagene Reagens in Anwendung bringen will, davor muss man sich jedenfalls hüten, ein falsches Sicherheitsgefühl, das verhängnissvolle Folgen haben könnte, hervorzurufen. Man darf nicht verschweigen, dass selbst gänzliche Abwesenheit von Nitriten die Unschädlichkeit eines Wassers nicht garantirt.

Berlin, Privatlaboratorium.

98. H. v. Pechmann und Wilhelm Bauer:

Ueber das benachbarte Dihydotetrazin (Osotetrazin).

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 22. Februar.)

Vor längerer Zeit hat H. v. Pechmann¹⁾ gezeigt, dass Diphenylosazone durch Oxydation die beiden Imidwasserstoffatome verlieren und in gefärbte Verbindungen übergehen, welche einen ringförmigen Complex von zwei Kohlenstoff- und vier benachbarten Stickstoff-Atomen enthalten, z. B.



Diese ringförmigen Oxydationsproducte wurden damals als Osotetrazone bezeichnet, wofür Brühl in seinem Handbuch der Heterosecheringe (Roseoe-Schorlemer's Ausführl. Lehrb. d. Chemie, Bd. 7) den Namen Osotetrazine vorschlägt, den wir adoptiren. Durch die Entdeckung dieser Verbindungen war gleichzeitig das Problem gestellt, ihre Muttersubstanzen, das einfachste Osotetrazin oder benachbarte Dihydotetrazin und das benachbarte Tetrazin:



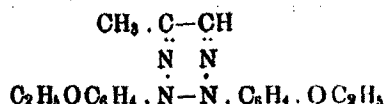
zu isoliren.

Auf Veranlassung des Einen von uns hat daher vor vier Jahren Hr. Dr. Harold Auden²⁾ versucht, phenylirte Osotetrazine, welche in den Phenylen Hydroxylgruppen enthalten, durch Wegoxydation der Benzolringe zum einfachsten Osotetrazin abzubauen. Zu diesem

¹⁾ Diese Berichte 21, 2157.

²⁾ Ueber einige neue Osazone, Dissertation, Tübingen 1897.

Zweck wurde zuerst das leichtzugängliche Methyl-di-*p*-äthoxydiphenylosotetrazin,

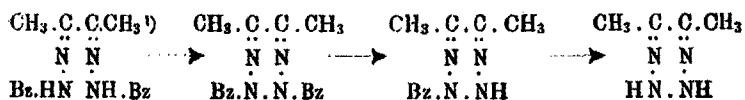


(bordeauxrothe Nadeln, Schmp. 116°), dargestellt, welches aber durch Oxydationsmittel nicht in der gewünschten Weise verändert wurde. Dann wurden durch Einwirkung von 1.2.5-Hydrazinsalicylsäure auf Methylglyoxal und Acetylpropionyl Methylglyoxal-salicylsäureosazon (gelbes Krystallpulver, Schmp. 192°) und Acetylpropionylsalicylsäureosazon (gelbes Pulver, Schmp. 202°) dargestellt, aus welchen indessen die entsprechenden Osotetrazine ebenfalls nicht gewonnen werden konnten.

Vor Kurzem haben wir die Versuche zur Darstellung einfacher, nicht aromatisch substituierter Dihydotetrazine wieder aufgenommen. Zuerst stellten wir das *p*-Dioxydiphenylosazon des Diacetyls (farblose Blättchen, Schmp. 178°) dar, um es in Dimethyldioxydiphenylosotetrazin zu verwandeln und dieses zu Dimethylosotetrazin abzubauen. Wir gaben diese Versuche wieder auf, als die Darstellung des Osotetrazins Schwierigkeiten bereitete. Dagegen gelang es, einen anderen Weg ausfindig zu machen, welcher zu den gesuchten Verbindungen führen wird, und auf dem wir einstweilen das



erhalten haben. Wir gingen dabei vom Dibenzoylosazon des Diacetyls aus, welches farblose Blättchen vom Schmp. 286–287° bildet. Durch Oxydation in alkalischer Lösung mittels Ferricyan-kalium entsteht daraus Dimethyldibenzoylosotetrazin, welches in weissen Nadeln vom Schmp. 140° krystallisiert, und durch successive Abspaltung der Benzoylgruppen mittels Salzsäure zuerst in Dimethylbenzoylosotetrazin (weisse Warzen, Schmp. 95°) und endlich in Dimethylosotetrazin übergeht:



Das aus seinem schön krystallisierten salzsauren Salz durch Silberoxyd abgeschiedene freie Dimethylosotetrazin krystallisiert aus Benzol auf Zusatz von Ligroin in farblosen Blättern, welche bei 95°

¹⁾ Bz = C₆H₅CO.

schmelzen und bei raschem Erhitzen im Reagirrohr verpuffen. Der Dampf der Verbindung riecht schwach alkaloidartig. Beim Schütteln mit Sodalösung und Benzoylchlorid wird das Dibenzoylderivat regenerirt.

$C_6H_5N_4$. Ber. C 42.9, H 7.1, N 50.0.
Gef. » 42.9, » 7.5, » 49.8.

Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, sehr leicht in Wasser. Diese Lösung reagirt neutral. Quecksilberchlorid fällt einen weissen Niederschlag, welcher aus heissem Wasser in Nadelchen krystallisirt, Schmp. 146—147°. Silbernitrat liefert nach einiger Zeit farblose Nadeln. Ferrichlorid färbt die Lösung gelbroth. Fehling'sche Lösung und alkalische Silberlösung werden beim Kochen reducirt. Dichromat und Schwefelsäure oxydiren in der Kälte unter lebhafter Gasentwicklung. Auffallend ist die relative Beständigkeit gegen Säuren im Vergleich zu der Leichtigkeit, mit welcher z. B. das *N*-Diphenylosotetrazin dadurch unter Austritt von C_6H_5N in einen Fünfring, das Phenylosotriazol verwandelt wird¹⁾.

Die weitere Untersuchung der sehr reactionsfähigen Verbindung ist im Gang, ferner sind wir damit beschäftigt, das Dihydotetrazin selbst herzustellen und zum *s*-Tetrazin zu oxydiren.

99. Hjalmar Wikander: Ueber einige neue Derivate des *o-p-ana*-Trimethylchinolins.

(Eingegangen am 23. Februar.)

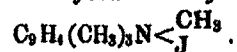
Das *o-p-ana*-Trimethylchinolin — schon von Berend²⁾ dargestellt — wird auf gewöhnlichem Wege mittelst der Skraup'schen Chinolinsynthese aus *s*-Pseudocumidin gewonnen. Da aber in diesem Falle die Reaction nicht so sehr glatt vor sich geht, empfiehlt es sich, etwas mehr Schwefelsäure in Reaction zu nehmen, da sonst immer eine beträchtliche Menge des Amins unverändert bleibt. Um eine gute Ausbeute zu erzielen, mischt man in einem Mörser 55 g Pseudocumidin, 25 g Nitrobenzol und 120 g Glycerin, bringt das Gemisch in einen Kolben und lässt unter stetem Schütteln 150 g concentrirte Schwefelsäure langsam zufließen. Dann erwärmt man die Reaktionsmasse am Rückflusskühler bis zur eintretenden Reaction, nimmt dann die Flamme weg und erhitzt noch 8 Stunden. Die

¹⁾ H. v. Pechmann, diese Berichte 21, 2756. A. Jonas und H. v. Pechmann, Ann. d. Chem. 262, 291.

²⁾ Diese Berichte 18, 376.

Masse wird dann in die gleiche Menge Wasser gegossen, und nach Entfernung des Nitrobenzols wird das Trimethylchinolin mit Wasserdampf übergetrieben.

o-p-ana-Trimethylchinolin-jodmethylat,

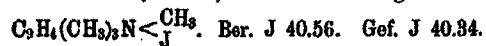


Die Verbindung wird aus den Componenten durch 3-stündiges Erhitzen im verschlossenen Gefäss auf 100° erhalten.

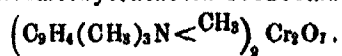
Das Trimethylchinolin löste sich in dem Jodmethyl schon in der Kälte auf, und nach dem Erkalten hatte sich das Jodmethylat in schönen, gelben Krystallen ausgeschieden.

Die Krystalle wurden mit Aether gut ausgewaschen und aus Wasser umkrystallisirt, woraus das Jodmethylat in grossen, gelben, prismatischen Säulen und Nadeln krystallisirte.

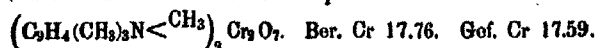
Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, bräunt es sich bei 207° und schmilzt bei 208–209° (uncorr.) unter Zersetzung.



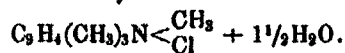
o-p-ana-Trimethylchinolin-bichromatmethylat,



Das Bichromatmethylat fällt auf Zusatz von Kaliumbichromat zur wässrigen Lösung des Jodmethylats als gelber, pulveriger Niederschlag aus. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bildet es kleine, gelbe, glänzende Nadelchen, die beim Erhitzen in der Capillare bei 206° braun werden und bei 216° explodiren.



o-p-ana-Trimethylchinolin-chlormethylat,

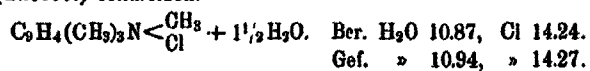


Die wässrige Lösung des Jodmethylats setzt sich mit frisch gefälltem Chlorsilber fast momentan um.

Die Lösung zeigte eine blaue Fluorescenz.

Das Chlormethylat ist in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich; es ist deshalb weder aus Alkohol noch Wasser umzukrystallisiren, und man erhält es deshalb am besten rein, indem man es in wenig Alkohol auflöst und die Lösung mit Aether fällt.

Das Chlormethylat scheidet sich dann in kleinen, bläulich-grünstichigen Prismen aus, die, im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, in Folge des Krystallwassers schon bei 82° weich werden und erst bei 135° (uncorr.) schmelzen.



Einwirkung von Brom auf *o-p-ana*-Trimethylchinolin.

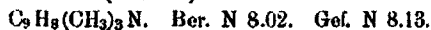
Die Bromirung wurde bei gewöhnlicher Zimmertemperatur vorgenommen; zu diesem Zweck liess ich in eine Lösung von 5 g Trimethylchinolin in 50 g Eisessig eine Lösung von 5 g Brom (1 Mol.) in 50 g Eisessig ziemlich rasch zufließen. Nach 1—2 Stunden hat sich das Bromproduct vollständig und in ziemlich grossen, dunkelgelben Nadeln ausgeschieden, die aus Eisessig umkrystallisirt wurden. Das Product, das ein Dibromid ist, ist an der Luft ziemlich beständig, reagirt mit Jodkaliumlösung unter Freiwerden von Jod und giebt, mit Alkalien behandelt, das Trimethylchinolin wieder.

In der Capillare erhitzt, wird das Dibromid erst weiss, unter Abgabe von Bromwasserstoff, und färbt sich über 200° grau, dann schwarz.



o-p-ana-Trimethyltetrahydrochinolin, $C_9H_8(CH_3)_3N$.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 10 g Zinnsphäne und 30 g concentrirte Salzsäure bis zum Kochen erhitzt, dann 5 g Trimethylchinolin, in einer genügenden Menge concentrirter Salzsäure gelöst, hinzugefügt und das Erhitzen fortgesetzt, bis Alles möglichst in Lösung gegangen war. Die Flüssigkeit wurde dann noch warm rasch filtrirt; nach dem Erkalten schied sich das Zinndoppelsalz krystallinisch weiss aus. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit starker Kalilauge zerlegt und die Base mit Benzol ausgeschüttelt. Nach Abdstilliren des Benzols resultirte das Hydrochinolin als ein dickflüssiges, stark riechendes Oel, das in einer guten Kältemischung und mit etwas Aether angerührt erstarrte, aber bei Zimmertemperatur wieder flüssig wurde. Bei gewöhnlichem Druck siedet das Trimethyltetrahydrochinolin bei 287—290° (uncorr.).



Salzsaures Salz, $C_9H_8(CH_3)_3N \cdot HCl$.

Die Base wird mit Aether aufgenommen und das salzsaure Salz unter guter Eiskühlung mit gasförmiger Salzsäure ausgeschieden. In der Capillare erhitzt, färbt es sich von 218° ab gelbbraun, wird bei 230° weich und schmilzt unter Zersetzung bei 233—239° (uncorr.). Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in kleinen, filzartigen Nadelchen.

Basel, Labor. des Hrn. Prof. Dr. R. Nietzki, im Febr. 1900.

100. George F. Jaubert: Beiträge zur Darstellung der Naphtalsäure.

(Eingegangen am 21. Februar.)

Hr. Anselm hat in einer der letzten Nummern dieser Berichte (82, 3283) eine gegen mich gerichtete Reclamation veröffentlicht, die eine Richtigstellung nöthig macht.

Da das von den Entdeckern der Naphtalsäure, Behr und van Dorp, benutzte Verfahren, Oxydation mittels einer wässrigen Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure, keine guten Ausbeuten liefert, so hatten Graebe und Veillon als Oxydationsmittel, Eisessig und Kaliumbichromat benutzt und so aus 10 Th. Acenaphten 9–10 Th. Naphtalsäure erhalten (Dissertation von Veillon, 1888). — Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Graebe hatte Anselm die Methode genauer ausgearbeitet und so aus 10 Th. Acenaphten 12.5 Th. Naphtalsäure darstellen können (Dissertation, 1890). — Die Angaben desselben habe ich später bei meiner Arbeit, welche sich den vorhergehenden anschliesst, zur Darstellung der Naphtalsäure benutzt und auch in meinen Publicationen¹⁾ (1893–1895) mit aufgenommen, ohne sie aber dadurch für mich in Anspruch zu nehmen. — Ich habe dabei wohl das Versehen gemacht, die betreffende Literatur nicht anzugeben, doch hatte ich dies nicht für nöthig gehalten, da ich sie als bekannt annahm; der ganze Sachverhalt ist schon 1892 in der Arbeit von Graebe und Gfeller (Ber. 25, 652) in diesen Berichten dargelegt. Auch sind dort wohl die Verdienste des Hrn. Anselm um Ausarbeitung der Methode genügend hervorgehoben, da seine Vorschrift sich nur wenig von der älteren, die in der Dissertation von Veillon enthalten ist, unterscheidet.

Auch hat jetzt die ganze Frage keine grosse Bedeutung, da man zu der Darstellung der Naphtalsäure wohl immer die bequemere Methode von Graebe und Gfeller, Oxydation des Acenaphtens mit Natriumbichromat und Eisessig, anwenden wird.

Ganz unberechtigt ist es aber, dass Anselm dieses Verfahren als eine Vereinfachung des seinigen bezeichnet, dasselbe ist vielmehr eine Verbesserung der Methode von Graebe und Veillon.

Paris, Februar 1900.

¹⁾ Recherches sur l'acide naphtalique. (Dissertation, Genf 1893). — Recherches sur l'acide naphtalique et ses dérivés. Archives des Sciences phys. et nat., Genève 29 (3), 141 (1893). — Ricerche sull'acido naftalico. Gazz. chim. ital. 25, I (1895). — Sulla fenolnaftaleina. Accad. dei Lincei 4, I, 392 (1895). — Derivate der Naphtalsäure. Diese Berichte 28, 360 (1895). — Ueber das Phenolnaphtalein. Diese Berichte 28, 991 (1895).

101. Hans Hofer: Elektrosynthese von Diketonen und Ketonen.

(Mitth. aus dem elektrochem. Lab. der techn. Hochschule München.)

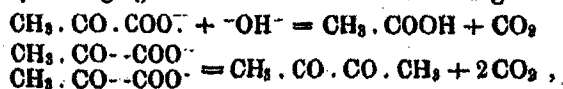
(Eingegangen am 26. Februar.)

Bei dem weiteren Ausbau der von mir in Gemeinschaft mit dem verstorbenen Hrn. Prof. v. Miller gefundenen elektrosynthetischen Reaction¹⁾, welche auf der Elektrolyse von Kaliumsalzen organischer Säuren in Mischung mit essigsaurem Kalium und anderen, niederen, fettsauren Salzen beruht, wurden auch die Salze von Ketonensäuren in den Bereich der Untersuchung gezogen. Da dieselben bisher nicht der Elektrolyse unterworfen wurden, war es nöthig, sie zunächst für sich allein zu elektrolysiren, um zu erfahren, ob sie zu synthetischen Reactionen neigen oder nicht. Als einfachste Ketonensäuren boten sich Brenztraubensäure, die Acetessigsäure und die Lävulinsäure dar, die Vertreter der α -, β - und γ -Ketonensäuren. Von diesen sind Brenztraubensäure und Lävulinsäure als solche und in ihren Salzen sehr beständig, die Kaliumsalze derselben sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich, sodass also Schwierigkeiten für die Elektrolyse nicht bestanden. Die Acetessigsäure und noch mehr ihre Salze sind dagegen sehr zersetzlich, es war also schon von vornherein zu erwarten, dass dieselbe sich für die Untersuchung nicht recht eignen würde. In der That war es nicht möglich, trotz vieler mit grosser Sorgfalt ausgeführter Versuche, ein für die Elektrolyse taugliches reines Kaliumsalz zu erhalten, und da auch die Homologen der Acetessigsäure, wie Methyl- und Dimethyl-Acetessigsäure ein ganz gleiches Verhalten zeigen, so musste vorläufig die Elektrolyse von β -Ketonensäuren unterbleiben.

Wie schon bemerkt, wurden brenztraubensaures und lävulinsaures Kalium zuerst für sich der Elektrolyse unterworfen. Die Lösung dieser Salze wurde in den positiven Polraum des von mir angegebenen elektrolytischen Apparates gebracht, während der negative Polraum Kaliumcarbonatlösung enthielt, durch die beständig Kohlensäure geleitet wurde. Beim brenztraubensauren Kalium färbte sich der Elektrolyt allmählich grünlich, auch das vorgelegte Waschwasser, welches die am positiven Pol entwickelten Gase passiren mussten, nahm eine gelblich-grüne Färbung an. Dies deutete sofort auf das Vorhandensein von Diacetyl hin, dessen Entstehen in allerdings ziemlich bescheidener Menge durch die folgende Untersuchung

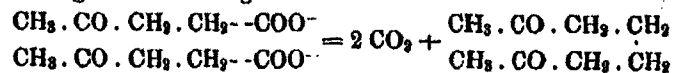
¹⁾ Die bei einer grossen Anzahl organischer Säuren gewonnenen Resultate, welche eine fast allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaction beweisen, werde ich später veröffentlichen.

sicher festgestellt werden konnte. Die Hauptreaction bestand aber in der Bildung von Essigsäure, was sich schon daran zeigte, dass der Elektrolyt nach kurzer Zeit stark saure Reaction annahm. Der Elektrolysenvorgang verläuft also nach den Gleichungen:



der Rest $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ der Brenztraubensäure wird grösstentheils in Essigsäure übergeführt, geht aber auch in geringem Grade die synthetische Reaction ein.

Wesentlich besser reagirt die Lävulinsäure nach der Seite der Synthese hin. Die am positiven Pol befindliche Lösung von lävulinsaurem Kalium schied im Verlaufe der Elektrolyse eine stetig wachsende ölige Schicht ab, die bei tieferer Temperatur erstarrte und nach dem Umkrystallisiren reines 2.7-Oktandion lieferte. Bei einem quantitativen Versuch wurden etwa 50 pCt. der theoretischen Ausbente an Diketon erhalten, die Reaction verläuft also wesentlich nach folgender Gleichung:

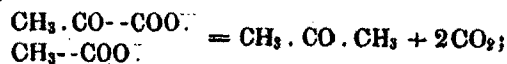


Das verschiedene Verhalten beider Säuren wird natürlich durch die Stellung der Carbonylgruppe bedingt.

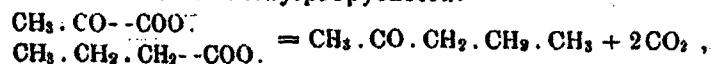
Neben Oktandion entstehen aber auch bei der Lävulinsäure ziemliche Mengen von Essigsäure, indem der elektrolytische Rest der Lävulinsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$, theilweise der Oxydation anheimfällt, wobei die beiden Methylengruppen zu Kohlenoxyd oxydirt werden (aus der Gasanalyse ersichtlich) und die noch verbleibende Gruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ mit $\cdot \text{OH}$ sich verbindet.

Nachdem so festgestellt war, dass sowohl brenztraubensaures wie lävulinsaures Kalium die Kolbe'sche Reaction eingehen, konnte um so mehr erwartet werden, dass auch bei der Elektrolyse dieser Salze mit fettsauren Salzen die entsprechenden synthetischen Producte entstehen. Dies bestätigte sich sofort bei den nun folgenden Versuchen.

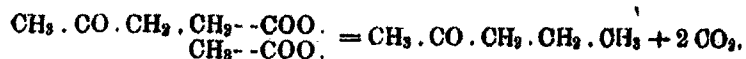
Ein Gemisch von brenztraubensaurem (1 Mol.) und essigsaurem Kalium (3 Mol.) lieferte neben Diacetyl das nach folgender Gleichung erwartete Aceton:



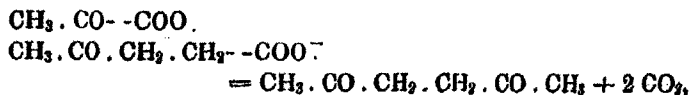
ebenso bildete sich bei der Elektrolyse von brenztraubensaurem und buttersaurem Kalium Methylpropylketon:



und endlich entstand aus lävulinsaurem und essigsurem Kalium dasselbe Methylpropylketon:



Diese so günstig verlaufenden Reactionen liessen es weiterhin möglich erscheinen, dass ein Gemisch von brenztraubensaurem und lävulinsaurem Kalium ausser den für jedes der Salze zutreffenden Producten auch das nach der Gleichung:



sich ergebende 1.5-Hexandion liefern müsste. Das war in der That der Fall, doch entstanden nur geringe Mengen.

Es sollen natürlich auch noch die Salze anderer Ketonensäuren, besonders der aromatischen Reihe, auf ihr Verhalten in Lösungen für sich und mit fettsauren Salzen gemischt untersucht werden, derartige Versuche sind schon in Angriff genommen.

Experimentelles.

Die experimentelle Durchführung der im Folgenden beschriebenen Versuche geschah durch *Hrn Otto Uhl*.

Die zu den Versuchen benöthigte Brenztraubensäure und ein Theil der Lävulinsäure wurde nach den bekannten Vorschriften hergestellt, eine grössere Menge Lävulinsäure wurde von *Kahlbaum* in vorzüglicher Qualität bezogen. Bekanntlich enthält die nach dem gewöhnlichen Verfahren gewonnene Brenztraubensäure immer etwas schweflige Säure. Da deren Anwesenheit bei der Elektrolyse schädlich wirken würde, so musste ein Mittel gesucht werden, dieselbe zu entfernen. Dies fand sich in der Destillation der rohen Säure im Vacuum. Mit den Wasserdämpfen entwich zuerst die Gesammtmenge der schwefligen Säure, und die darauf bei 61° unter einem Druck von 12 mm überdestillirende Brenztraubensäure war völlig rein. Aus derselben wurde durch Neutralisiren mit Kaliumbicarbonat bei gelinder Wärme und darauffolgendes Einstellen in Eis schön krystallisirtes Kaliumsalz erhalten.

Das lävulinsäure Kalium wurde nicht in fester Form dargestellt, sondern einfach in der für die Elektrolyse geeigneten Concentration (1.5 Th. Salz auf 1 Th. Wasser) durch Neutralisiren von Lävulinsäure mit Kaliumbicarbonat unter Zugabe der gerade nöthigen Menge Wasser bereitet.

Die bei den einzelnen Versuchen angegebene Stromstärke bedeutet gleichzeitig die Stromdichte pro $\frac{1}{2}$ qcm.

Elektrolyse von Brentraubensaurem Kalium.

Anodenraum.	Kathodenraum.
60 g Brentraubens. Kalium, gelöst in 40 ccm Wasser.	Kaliumcarbonatlösung.

Stromstärke 1.5 Amp. — Spannung 17 Volt.

Die während der Elektrolyse am positiven Pol entweichenden Gase hatten eine durchschnittliche Zusammensetzung von 98 pCt. CO₂, 0.4 pCt. O und 1.4 pCt. unabsorbirbaren Gasrest. Kohlenoxyd trat nie auf.

Der positive Elektrolyt reagirte nach kurzer Zeit sauer und nahm eine hellgrüne Färbung an. Er wurde von Zeit zu Zeit mit Kaliumbicarbonat neutralisirt. Auch das vorgelegte Waschwasser, durch welches die am positiven Pol entwickelten Gase streichen mussten, zeigte nach längerer Elektrolysendauer einen Stich in's Grünliche. Nach 10 Stunden wurde die Elektrolyse unterbrochen. Der neutralisirte positive Elektrolyt und das Waschwasser wurden hierauf theilweise abdestillirt, die dabei erhaltenen, stark grün gefärbten Wässer unter Zusatz von Kochsalz wiederholt fractionirt und die unter dem Siedepunkt des Wasser übergegangenen Antheile mit Calciumchlorid vollkommen getrocknet. Mit der geringen Menge der schön gelb gefärbten Flüssigkeit wurde eine Siedepunktebestimmung nach Siwoloboff ausgeführt. Durch den hierbei constatirten Siedepunkt von 85—86°, im Verein mit dem charakteristischen Geruch und der Farbe der Flüssigkeit, ist die Anwesenheit von Diacetyl sicher erwiesen. Eine Analyse des Körpers konnte nicht ausgeführt werden, da durch einen Unfall die Hauptmenge der Substanz verloren ging. Zum Ersatz derselben wurde der geringe Rest zur Anstellung einer charakteristischen Reaction, nämlich der Ueberführung in *p*-Xylochinon, benutzt und zu diesem Zweck mit verdünnter Natronlauge gekocht. Die dabei entstandene dunkelgefärbte Flüssigkeit wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung verdunsten gelassen. Es blieben gelbe Nadelchen zurück, welche den charakteristischen Geruch des *p*-Xylochinons besaßen.

Um auch die bei der Elektrolyse sich bildende Essigsäure nachzuweisen, wurde bei einem weiteren Versuch die zeitweise Neutralisation des Elektrolyten unterlassen, der Elektrolyt dann ausgeäthert und die in Lösung gegangenen Säuren durch Schütteln mit Wasser wieder ausgezogen. Aus dieser wässrigen Lösung wurde mit Phenylhydrazin die Brentraubensäure ausgefällt, das Filtrat mit Calciumcarbonat am Rückflusskühler gekocht, und die Lösung des Calciumsalzes auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Dabei blieb eine ziemliche Menge eines weissen Salzes zurück, das die charakteristischen Reactionen der Essigsäure zeigte und mit salpetersaurem

Silber ein Silbersalz lieferte, dessen Analyse auf essigsaures Silber stimmte.

Ber. Ag 64.59. Gef. Ag 64.48.

Elektrolyse eines Gemisches von brenztraubensaurem und essigsaurem Kalium.

Anodenraum.
30 g brenztraubensaures Kalium, gelöst in 20 ccm Wasser, und 118 g Kaliumacetatlösung (1.5:1).
Molekularverhältnisse 1:3.

Kathodenraum.
Kaliumcarbonatlösung.

Stromstärke 1.5—2.0 Amp. — Spannung 17—18 Volt.

Gasanalyse: 68.4—78 pCt. CO₂, 0.2—0.4 pCt. O, 21.8—31.4 pCt. Gasrest (wesentlich Aethan). Auch hier tritt Kohlenoxyd nicht auf.

Um mit den Gasen entweichendes Aceton aufzufangen, war an die Gasableitungsröhre ein in Eis gestelltes U-Rohr und eine mit Wasser beschickte Waschflasche angeschlossen.

Der positive Elektrolyt blieb für lange Zeit neutral, es tritt also die Bildung von Essigsäure aus dem Rest der Brenztraubensäure in den Hintergrund. Der neutralisirte Elektrolyt sowie das Waschwasser wurden theilweise abdestillirt, dem Destillat der angenehm geistig riechende Inhalt des U-Rohres beigefügt und Natriumbisulfatlösung zugegeben. Dabei schied sich eine kleine Oelschicht ab, die der Natur der Sache nach nur Essigsäuremethylester sein konnte, welcher, wie Kolbe nachgewiesen hat, bei der Elektrolyse von essigsaurem Kalium in geringer Menge entsteht. In der That liess sich in dem Oel nach dem Verseifen Essigsäure leicht nachweisen. Die Bisulfatlösung wurde hierauf mit einem kleinen Ueberschuss von Soda zersetzt und theilweise abdestillirt. Es ging hierbei eine klare, von etwas Diacetyl schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit über, die, nochmals fractionirt, eine Hauptfraction von 58—60° lieferte. Diese zeigte alle Reactionen des Acetons und ergab mit *p*-Bromphenylhydrazin das bei 98° schmelzende Bromphenylhydrason des Acetons.

Elektrolyse eines Gemisches von brenztraubensaurem und buttersaurem Kalium.

Anodenraum.
30 g brenztraubensaures Kalium, gelöst in 20 ccm Wasser, dazu 90 g buttersaures Kalium, gelöst in 60 ccm Wasser.

Kathodenraum.
Kaliumcarbonatlösung.

Molekularverhältniss 1:3.

Stromstärke 2—2.5 Amp. — Spannung 20 Volt.

Gasanalysen: 81.4—89.2 pCt. CO₂, 0.6—1.2 pCt. O, 1.0—1.8 pCt. CO, 8.2—16.6 pCt. Gasrest (wesentlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe).

Nach etwa $\frac{1}{2}$ -stündiger Elektrolyse war im positiven Polraum die Bildung einer Oelschicht bemerkbar, die stetig anwuchs. Nach beendeter Elektrolyse wurde der Elektrolyt neutralisirt, darauf die ölige Schicht abgehoben und mit Natriumbisulfatlösung geschüttelt. Die Bisulfatlösung wurde von einem in ziemlicher Menge unangegriffen bleibenden Oel getrennt und nach dem Uebersättigen mit Sodalösung der Destillation unterworfen. Dabei ging mit den Wasserdämpfen ein etwas grün gefärbtes Oel (Diacetyl enthaltend) über, das, mit Chlorcalcium getrocknet, grösstentheils bei $99-101^{\circ}$, dem Siedepunkte des Methylpropylketons, überdestillirte. Seine Identität mit diesem Keton konnte durch den Schmelzpunkt des Semicarbazons, der bei 100° lag, und durch eine Stickstoffbestimmung dieses Semicarbazons zweifellos festgestellt werden.

Ber. N 29.37. Gef. N 29.59.

Der bei der Behandlung mit Bisulfat zurückgebliebene Antheil des Elektrolysenproducts bestand, wie die hier nicht näher zu schildernde Untersuchung zeigte, aus geringen Mengen von Estern der Buttersäure, sowie aus grösseren Mengen von Kohlenwasserstoffen, wesentlich Hexan und Dekan. Die Bildung des Hexans erklärt sich ohne Weiteres aus der Elektrolyse des buttersauren Kaliums, die des Dekans dagegen dadurch, dass die zur Herstellung des buttersauren Kaliums verwendete Buttersäure nicht rein war, sondern wie eine Prüfung ergab, Capronsäure enthielt.

Elektrolyse von lävulinsaurem Kalium.

Anodenraum.	Kathodenraum.
26.5 g lävulinsaures Kalium in Lösung (1.5 : 1).	Kaliumcarbonatlösung.

Stromstärke 2 Amp. — Spannung 20 Volt.

Gasanalyse: 85.4—86.8 pCt. CO_2 , 0.2—0.4 pCt. O, 10.2—11.0 pCt. CO, 2.0—3.8 pCt. Gasrest.

Gegenüber der Elektrolyse des brenztraubensauren Kaliums ist hier das Auftreten grösserer Mengen Kohlenoxyds zu constatiren, über dessen Entstehung schon das Nöthige in der Einleitung gesagt wurde.

Im Verlaufe der Elektrolyse schieden sich bedeutende Mengen eines gelblich gefärbten Oeles ab, der Elektrolyt selbst wurde stark sauer und musste zeitweise neutralisirt werden. Das vom Elektrolyten getrennte Oel besass einen stark zu Thränen reizenden Geruch, wie er dem Acrolein zukommt, doch konnte solches trotz mannigfacher Versuche nicht sicher nachgewiesen werden. Zur weiteren Verarbeitung wurde das Oel, welches etwas sauer reagirte, mit einer Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt und dann mit Natriumbisulfatlösung versetzt. Unter starker Erwärmung bildete sich hierbei eine kleister-

artige Substanz, die in Wasser gelöst und zur Entfernung von Verunreinigungen mit Aether extrahirt wurde. Die Bisulfidlösung wurde hierauf mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein gelblich gefärbter Krystallkuchen, aus dem beim Umkrystallisiren mit Petroläther prachtvoll glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 43–44° erhalten wurden. Dieser Schmelzpunkt, sowie eine Elementaranalyse beweisen die Identität des Körpers mit dem schon von Marshall und Perkin¹⁾ beschriebenen 2.7-Oktandion.

$C_8H_{14}O_2$. Ber. C 67.60, H 9.86.
Gef. » 67.52, » 9.92.

Von diesem Diketon wurde noch das Semicarbazon dargestellt, welches eine pulverige, feinkörnige, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlösliche, weisse Substanz vom Schmp. 223° bildet. Bei einer Stickstoffbestimmung desselben wurden 33.19 pCt. N gefunden, während die Theorie 32.8 pCt. N verlangt.

Die in Folge Oxydation des elektrolytischen Restes der Lävulin säure entstandene Essigsäure wurde durch Destillation des mit Schwefelsäure angesäuerten wässrigen Theiles des Elektrolyten, Ueberführen des sauren Destillates in das Calicumsalz und Ausführung der Kakodyl- und Essigsäuremethylester-Reaction in sicherer Weise nachgewiesen.

Elektrolyse eines Gemisches von lävulin saurem und essig saurem Kalium.

Anodenraum.	Kathodenraum.
26 g lävulin saures Kalium und 49.6 g essig saures Kalium in Lösung 1.5 : 1. : Molekularverhältniss 1 : 3.	Kaliumcarbonatlösung.

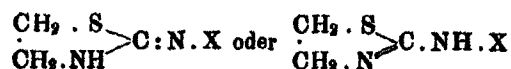
Stromstärke 1.5–2.0 Amp. — Spannung 16 Volt.

Gasanalyse: 60.8–73.2 pCt. CO_2 , 0.2–0.5 pCt. O, 1.8–4.0 pCt. CO, 23.4–25.0 pCt. Gasrest.

Die Reaction des positiven Elektrolyten war während der ganzen Dauer der Elektrolyse neutral, resp. schwach alkalisch. Nach 1-stündiger Elektrolyse trat eine bräunlich gefärbte Oelschicht auf, deren Menge stetig zunahm. Dieselbe wurde vom wässrigen Theil getrennt und nach dem Trocknen bis 130° destillirt, wobei ein farbloses Oel überging, während eine schmierige, dunkle Masse im Kolben zurückblieb. Die Fraction bis 130° wurde nun mit Bisulfidlösung geschüttelt, der entstandene Krystallbrei abgesaugt und mit Natriumcarbonat zersetzt. Das beim Destilliren übergelohende Oel erwies sich sowohl durch

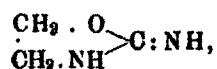
¹⁾ Journ. of the Chem. Soc. 56, 224.

Bildung eines Thioharnstoffes mit halogenhaltigem Alkyl, welcher nicht isolirt werden konnte, angenommen werden, und aus welchem durch Wiederabspaltung von Halogenwasserstoffsäure unter Ringschliessung der Pseudothioharnstoff hervorging. Diese Körper erwiesen sich durch ihre Oxydationsproducte als Abkömmlinge des Thiazoline und waren nach den Formeln



zusammengesetzt¹⁾.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Gabriel unternahm ich die Darstellung substituirt (schwefelfreier) Pseudoharnstoffe. Das Urbild derselben, der Aethylen- ψ -Harnstoff,



war von Gabriel²⁾ bereits als nicht krystallisirendes Oel erhalten und in Form seiner Salze analysirt worden.

Die Bildung der im Folgenden beschriebenen Pseudoharnstoffe erfolgte nicht so glatt wie die der entsprechenden ψ -Thioharnstoffe, da Nebenreactionen die Reingewinnung der Basen erschwerten. Bemerkenswerth ist, dass hierbei der intermediäre halogenisirte Harnstoff in fast allen Fällen isolirt werden konnte.

1. Phenyl-Aethylen- ψ -Harnstoff.

10 g Bromäthylaminbromhydrat wurden in einem Schütteltrichter mit eiskalter 33-procentiger Kalilauge übergossen und das sich abscheidende Oel möglichst schnell mit Benzol ausgeschüttelt und abgehoben. Die so erhaltene Lösung des freien Bromäthylamins wurde mit etwas weniger als der molekularen Menge Phenylcyanat versetzt. Sogleich entstand unter Erwärmung eine krystallinische Ausscheidung, die durch Zusatz von Ligroin vervollständigt wurde. Der aus Alkohol umkrystallisirte Körper schmolz bei 106—107° und erwies sich als β -Bromäthylphenylharnstoff, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$.

0.2370 g Sbst.: 0.3840 g CO_2 , 0.0994 g H_2O . — 0.1180 g Sbst.: 12.6 ccm N (22°, 748 mm). — 0.206 g Sbst.: 0.161 g AgBr.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OBr}$. Ber. C 44.44, H 4.52, N 11.52, Br 32.92.

Gef. » 44.19, » 4.66, » 11.95, » 33.25.

Durch Kochen mit Wasser lagerte sich die Verbindung in das bromwasserstoffsäure Salz einer Base um, welche durch Kalilauge in Freiheit gesetzt, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 118—119°

¹⁾ Diese Berichte 22, 1139; 23, 964; 22, 2991; 24, 260.

²⁾ Diese Berichte 22, 1139 ff.

schmolz und sich als identisch erwies mit dem von Gabriel ¹⁾ durch Umlagerung von Vinylphenylharnstoff gewonnenen *N*-Phenyl-Aethylen- ψ -Harnstoff, $C_2H_5 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown N \end{matrix} C.NH.C_6H_5$.

0.2864 g Sbst.: 0.5734 g CO_2 , 0.1374 g H_2O . — 0.1922 g Sbst.: 28.5 ccm N (18°, 761 mm).

$C_9H_{10}N_2O$. Ber. C 66.66, H 6.17, N 17.28.
Gef. » 66.16, » 6.46, » 17.22.

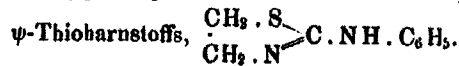
Das Pikrat, $C_9H_{10}N_2O.C_6H_3N_3O_7$, schmilzt beim raschen Erhitzen unter Bräunung bei 175°.

0.2023 g Sbst.: 32.3 ccm N (23°, 754 mm).

$C_{15}H_{13}N_5O_8$. Ber. N 17.90. Gef. N 17.95.

2. Phenyl-Aethylen- ψ -Thioharnstoff.

Die Darstellung dieser der vorigen analogen Base verlief wesentlich anders. Die benzolische Lösung des freien Bromäthylamins liess nach Zugabe der äquimolekularen Menge Phenylsenföl unter Erwärmung ein rothbraunes, schweres Oel zu Boden sinken, welches nach schnellem Abgiessen der überstehenden benzolischen Flüssigkeit (A) erstarrte, bald aber durch Wasseranziehung sich wieder verflüssigte. Das hygroskopische Product war das Bromhydrat des Phenyl-Aethylen- ψ -Thioharnstoffs,



Die durch Kalilauge in Freiheit gesetzte Base wurde aus verdünntem Alkohol in grossen Nadeln vom Schmp. 159—160° erhalten. In Aether, Alkohol, Essigester und heissem Benzol ist sie leicht löslich, schwer in Wasser, dem sie alkalische Reaction verleiht.

0.2225 g Sbst.: 0.4898 g CO_2 , 0.1140 g H_2O . — 0.2048 g Sbst.: 28.8 ccm N (23°, 760 mm). — 0.1948 g Sbst.: 0.2569 g $BaSO_4$.

$C_9H_{10}N_2S$. Ber. C 60.67, H 5.62, N 15.73, S 17.97.
Gef. » 60.58, » 5.74, » 15.94, » 18.11.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 198—202°.

0.2131 g Sbst.: 31.5 ccm N (16°, 759 mm).

$C_{15}H_{13}N_5O_7S$. Ber. N 17.19. Gef. N 17.27.

Das Aurat ist ein gelbes Pulver. Schmp. 140—142°.

0.2007 g Sbst.: 0.0763 g Au.

$(C_9H_{10}N_2S.HCl)AuCl_3$. Ber. Au 38.10. Gef. Au 38.01.

Das Chloroplatinat schmilzt bei 199—202°.

0.2405 g Sbst.: 0.0603 g Pt.

$(C_9H_{10}N_2S.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 25.36. Gef. Pt 25.07.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2936.

Es gelang, die Base zu methyliren, indem sie in überschüssigem Jodmethyl unter gelindem Erwärmen gelöst und in unbedeckter Glasschale sich selbst überlassen wurde. Nach 24 Stunden war der Inhalt zu einem gelben krystallinischen Kuchen erstarrt, welcher aus Alkohol in Gestalt schneeweisser Krystalle vom Schmp. 165° anschoss. Es war das Jodhydrat des Methylphenyl-Aethylen- ψ -Thioharnstoffs entstanden.

0.2120 g Sbst.: 0.2980 g CO₂, 0.0826 g H₂O. — 0.2898 g Sbst.: 22.8 ccm N (23°, 751 mm).

C₁₀H₁₂N₂S. HJ. Ber. C 37.50, H 4.06, N 8.75.

Gef. » 37.69, » 4.32, » 8.81.

Die freie Base wurde als ein dickliches Oel erhalten.

Die Hoffnung, durch Oxydation dieser Base mit Chlor und durch darauf folgende Spaltung des voraussichtlich entstandenen Taurocarbaminsäure-Derivates den Ort der eingetretenen Methylgruppe und dadurch die Constitution des Phenyl-Aethylen- ψ -Thioharnstoffs ermitteln zu können, scheiterte, weil das erhaltene Oxydationsproduct nicht einheitlicher Natur war und bei seiner geringen Menge nicht gereinigt werden konnte.

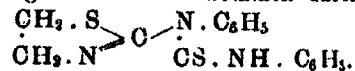
Aus der zuvor erwähnten benzolischen Mutterlauge (A) fiel auf Zusatz von Ligroin, wie auch beim Verdunsten eine zähe unkrystallinische Masse aus, aus welcher durch warmen Amylalkohol glänzende Nadeln vom Schmp. 113° gewonnen werden konnten.

0.2236 g Sbst.: 0.4996 g CO₂, 0.0982 g H₂O. — 0.2105 g Sbst.: 25.0 ccm N (24°, 756 mm). — 0.1729 g Sbst.: 0.2582 g BaSO₄.

C₁₆H₁₅N₂S₂. Ber. C 61.34, H 4.79, N 13.41, S 20.44.

Gef. » 60.93, » 4.88, » 13.22, » 20.50.

Nach der Analyse liegt hier eine Verbindung von einem Molekül Phenyl-Aethylen- ψ -Thioharnstoff und einem Molekül Phenylsenföl vor. Es hat sich also der zuerst entstandene Pseudothioharnstoff als Base mit einem Molekül Phenylsenföl zu einem complicirten Harnstoff¹⁾ verbunden, dem folgende Formel zukommen dürfte:



Durch Kochen mit alkoholischem Kali konnte aus dieser Verbindung der Phenyl-Aethylen- ψ -Thioharnstoff abgespalten werden.

Propylen- ψ -Harnstoffe.

Die Propylen- ψ -Harnstoffe wurden durch Umlagerung substituierter Allylharnstoffe gewonnen. Diese bereitete ich aus (aromatischen) Basen und Allylcyanat, welches nach Hofmann und Cahours²⁾

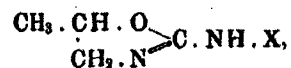
¹⁾ Analog erhielt Gabriel eine Verbindung von Methyl-Aethylen- ψ -Thioharnstoff + Methylsenföl, diese Berichte 22, 1150.

²⁾ Ann. d. Chem. 102, 297.

aus Silbercyanat und Allyljodid dargestellt war. Ich liess hierbei etwa $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Silbercyanat auf 1 Mol.-Gew. Allyljodid (beides scharf getrocknet) wirken, wonach sich das überdestillierte Product ganz frei von Allyljodid erwies. Das Allylcyanat stellte eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, deren Dämpfe die Augen äusserst heftig angreifen.

Die im Weiteren beschriebenen Allylharnstoffe wurden durch Zusammenbringen der Basen mit dem Cyanate in benzolischer Lösung dargestellt, welche sich hierbei oft bis zum Sieden erhitzte. Beim Erkalten krystallisirte der Harnstoff aus. Die Ausbeute war meist quantitativ.

Zur Umlagerung wurden diese Allylharnstoffe mit rauchender Salzsäure (2 com auf 1 g Substanz) im Einschlussrohr mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich nur wenig Druck. Der meist bräunlich gefärbte Rohrinhalt wurde mit Wasser verdünnt, wobei eine Trübung entstand, die sich beim Umrühren als zähe Schmiere an Gefässwand und Glasstab festsetzte. In dieser war der β -Chlorpropylharnstoff, $X.NH.CO.NH.CH_2.CHCl.CH_2$, enthalten und konnte durch geeignete Krystallisation rein erhalten werden. Die nunmehr farblose, salzsaure Lösung des Rohrinhaltes wurde mit Kalilauge übersättigt, wobei ein meist erstarrendes Oel oder eine Schmiere ausfiel, aus welcher sich der Pseudo-Harnstoff,



isoliren liess.

Die Propylen- ψ -Harnstoffe sind ausgeprägte Basen, die dem Wasser, in welchem sie schwer löslich sind, alkalische Reaction verleihen und wohlcharakterisirte Salze bilden.

Nachstehend eine kurze Beschreibung der erhaltenen Körper.

1. N-Phenyl-Propylen- ψ -Harnstoff.

Der aus Allylcyanat und Anilin entstandene Allylphenylharnstoff bildete aus benzolischer Lösung derbe Nadeln vom Schmp. 115.5° ¹⁾.

Der β -Chlorpropylphenylharnstoff, aus verdünntem, wenig warmem Alkohol umkrystallisirt, bildet schwach gelblich gefärbte Krystalle vom Schmp. 121° .

0.228 g Sbst.: 0.474 g CO_2 , 0.132 g H_2O .

$C_{10}H_{13}N_2OCl$. Ber. C 56.47, H 6.12.

Gef. » 56.69, » 6.43.

¹⁾ Maly bezeichnet einen Körper vom Schmp. $96-97^{\circ}$ als Allylphenylharnstoff, den er aus Allylphenylharnstoff erhielt, Zeitschr. f. Chemie 1869, 263.

Der *N*-Phenyl-Propylen- ψ -Harnstoff ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol. Aus Essigester krystallisirt, zeigt er den Schmp. 132°.

0.3098 g Sbst.: 0.5250 g CO₂, 0.1335 g H₂O. — 0.2373 g Sbst.: 33.8 ccm N (18°, 741 mm).

C₁₀H₁₃N₂O. Ber. C 68.18, H 6.82, N 15.92.
Gef. » 68.19, » 7.07, » 16.09.

Salze des ψ -Harnstoffs: Pikrat, gelbes Pulver, Schmp. 166—168°.

0.3030 g Sbst.: 0.5300 g CO₂, 0.1069 g H₂O. — 0.2542 g Sbst.: 37.9 ccm N (23°, 769 mm).

C₁₆H₁₅N₅O₆. Ber. C 47.41, H 3.70, N 17.28.
Gef. » 47.69, » 3.91, » 17.10.

Aurat, rhombische Blättchen, Schmp. 168° ohne Zersetzung.

(C₁₀H₁₃N₂O · HCl)AuCl₃. Ber. Au 38.19. Gef. Au 38.25.

Platinat, röthlich-gelbliches Pulver. Beim Erhitzen Zersetzung.

(C₁₀H₁₃N₂O · HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 25.49. Gef. Pt 25.24.

2. Methylphenyl-Propylen- ψ -Harnstoff.

Der Allylmethylphenylharnstoff (aus Allylcyanat und Methylanilin) ist ein Oel, welches in einer Kältemischung bei — 10° erstarrt. Er ist in kalter starker Salzsäure löslich, fällt aber bei Wasserzusatz wieder aus. Beim Umlagern bildet sich kein chlorhaltiges Zwischenproduct. Der Methylphenyl-Propylen- ψ -Harnstoff ist ein nicht krystallisirendes Oel. Durch fractionirten Zusatz von Natriumpikrat zur Lösung seines salzsauren Salzes konnte ein Pikrat, C₁₁H₁₄N₂O · C₆H₅N₃O₇, erhalten werden. Schmp. 156—157°.

0.2027 g Sbst.: 0.3612 g CO₂, 0.079 g H₂O. — 0.210 g Sbst.: 32.1 ccm N (24°, 760 mm).

C₁₇H₁₇N₅O₈. Ber. C 48.68, H 4.05, N 16.71.
Gef. » 48.59, » 4.33, » 17.23.

3. *o*-Tolyl-Propylen- ψ -Harnstoff.

Der *o*-Tolylallylharnstoff (aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt) schmilzt bei 152°.

Der β -Chlorpropyl-*o*-tolylharnstoff (aus Alkohol umkrystallisirt) bildet Nadeln vom Schmp. 95—97°.

0.2042 g Sbst.: 0.131 AgCl.

C₁₁H₁₃N₂OCl. Ber. Cl 15.67. Gef. Cl 15.86.

Bei der Darstellung des *o*-Tolyl-Propylen- ψ -Harnstoffs wurde zunächst ein rothbraunes Oel erhalten, aus welchem durch Auskochen mit Ligroin die Base herausgelöst werden konnte; aus der wasserklaren Lösung wuchsen beim Verdunsten grosse weisse Prismen heran, die scharf bei 80° schmolzen:

0.2385 g Sbst.: 0.6074 g CO₂, 0.1610 g H₂O. — 0.2110 g Sbst.: 27.8 ccm N (25°, 771 mm).

C₁₁H₁₄N₂O. Ber. C 69.47, H 7.36, N 14.78.

Gef. » 69.45, » 7.50, » 15.01.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln. Schmp. 168—170°.

0.1454 g Sbst.: 20.8 ccm N (17°, 752 mm).

C₁₇H₁₇N₅O₆. Ber. N 16.71. Gef. N 16.49.

Das Aurat schmilzt bei 140—142°.

0.1910 g Sbst.: 0.0708 g Au.

(C₁₁H₁₄N₂O · HCl)AuCl₃. Ber. Au 37.17. Gef. Au 37.07.

4. *m*-Tolyl-Propylen- ψ -Harnstoff¹⁾.

Der *m*-Tolylallylharnstoff bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, schöne Nadeln vom Schmp. 115°.

0.2762 g Sbst.: 87.00 ccm N (24°, 756 mm).

C₁₁H₁₄N₂O. Ber. N 14.78. Gef. N 15.02.

Der β -Chlorpropyl-*m*-tolylharnstoff konnte nicht analysenrein erhalten werden.

Der *m*-Tolyl-Propylen- ψ -Harnstoff wurde wie die analoge Ortho-Verbindung gereinigt. Schmp. 86—87°.

0.2565 g Sbst.: 0.6541 g CO₂, 0.179 g H₂O. — 0.235 g Sbst.: 80.6 ccm N (21°, 759 mm).

C₁₁H₁₄N₂O. Ber. C 69.47, H 7.36, N 14.78.

Gef. » 69.54, » 7.74, » 14.87.

Das Pikrat ist ein amorphes Pulver.

0.1700 g Sbst.: 24.4 ccm N (14°, 748 mm).

C₁₇H₁₇N₅O₆. Ber. N 16.71. Gef. N 16.68.

Das Aurat bildet schöne gelbe Tafeln. Schmp. 115°.

0.2000 g Sbst.: 0.0742 g Au.

(C₁₁H₁₄N₂O · HCl)AuCl₃. Ber. Au 37.17. Gef. Au 37.10.

Das orangerothe Platinat schmilzt bei 157° unter Zersetzung.

0.2300 g Sbst.: 0.0559 g Pt.

(C₁₁H₁₄N₂O · HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 24.58. Gef. Pt 24.30.

5. *p*-Tolyl-Propylen- ψ -Harnstoff.

p-Tolylallylharnstoff, schöne Nadeln vom Schmp. 139°.

Der β -Chlorpropyl-*p*-tolylharnstoff krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 138°.

0.2556 g Sbst.: 0.5492 g CO₂, 0.1534 g H₂O.

C₁₁H₁₃N₂O Cl. Ber. C 58.28, H 6.62.

Gef. » 58.59, » 6.66.

¹⁾ Das *m*-Toluidin wurde aus *m*-Nitro-*p*-Toluidin nach Buchka und Schachtebeck, diese Berichte 22, 881, dargestellt.

Der *p*-Tolyl-Propylen- ψ -Harnstoff krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 118°.

0.2269 g Sbst.: 0.5801 g CO₂, 0.1541 g H₂O. — 0.3264 g Sbst.: 44.0 ccm N (25°, 762 mm).

C₁₁H₁₄N₂O. Ber. C 69.47, H 7.36, N 14.73.

Gef. » 69.70, » 7.54, » 15.17.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 184°.

0.1986 g Sbst.: 28.6 ccm (20°, 761 mm).

C₁₇H₁₇N₅O₆. Ber. N 16.71. Gef. N 16.57.

Das Aurat schmilzt bei 167—168°.

0.2044 g Sbst.: 0.0763 g Au.

(C₁₁H₁₇N₂O.HCl)AuCl₃. Ber. Au 37.17. Gef. Au 37.37.

Das Platinat schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 185°.

0.202 g Sbst.: 0.0501 g Pt.

(C₁₁H₁₄N₂O.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 24.53. Gef. Pt 24.80.

6. *α*-*m*-Xylyl-Propylen- ψ -Harnstoff.

Der *α*-*m*-Xylylallylharnstoff schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 165°.

Der β -Chlorpropyl-*α*-*m*-Xylylharnstoff schießt aus der alkoholischen Lösung in schwach gelblichen, verfilzten Nadeln an.

0.2116 g Sbst.: 23.6 ccm N (29°, 757 mm).

C₁₂H₁₇N₂OCl. Ber. N 11.64. Gef. N 12.21.

Der *α*-*m*-Xylyl-Propylen- ψ -Harnstoff, aus Ligroin krystallisiert, schmilzt bei 86—88°.

0.2153 g Sbst.: 0.5569 g CO₂, 0.160 g H₂O. — 0.2710 g Sbst.: 32.4 ccm N (21°, 759 mm).

C₁₂H₁₆N₂O. Ber. C 70.58, H 7.84, N 13.73.

Gef. » 70.54, » 8.25, » 13.65.

Das Pikrat schmilzt bei 172—174°.

0.1818 g Sbst.: 26.00 ccm N (23°, 759 mm).

C₁₈H₁₉N₅O₆. Ber. N 16.16. Gef. N 16.18.

Das Aurat zersetzt sich beim Erhitzen.

0.2400 g Sbst.: 0.0884 g Au.

(C₁₂H₁₆N₂O.HCl)AuCl₃. Ber. Au 36.21. Gef. Au 36.33.

Das Platinat zersetzt sich über 160°, ohne zu schmelzen.

0.1955 g Sbst.: 0.0474 g Pt.

(C₁₂H₁₆N₂O.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 23.74. Gef. Pt 24.24.

7. *o*-Anisyl-Propylen- ψ -Harnstoff.

Allylcyanat und *o*-Anisidin, C₆H₄(OCH₃)NH₂, vereinigen sich erst nach eintägigem Stehen zum:

o-Anisylallylharnstoff, der, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 112° schmilzt.

0.2502 g Sbst.: 30.6 ccm N (21°, 765 mm).

C₁₁H₁₄N₂O₂. Ber. N 13.60. Gef. N 14.08.

Der β -Chlorpropyl-*o*-anisyl-harnstoff krystallisirt aus Alkohol in schönen weissen Nadeln vom Schmp. 103°.

0.1954 g Sbst.: 21.4 ccm N (26°, 748 mm).

$C_{11}H_{16}N_2O_2Cl$. Ber. N 11.54. Gef. N 12.03.

Der *o*-Anisyl-Propylen- ψ -Harnstoff ist aus Ligroin in gelblichen Krystallen vom Schmp. 87–88° erhältlich.

0.2838 g Sbst.: 0.5494 g CO_2 , 0.1510 g H_2O . — 0.2148 g Sbst.: 26.00 ccm N (25°, 771 mm).

$C_{11}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 64.07, H 6.79, N 13.59.

Gef. » 64.09, » 7.17, » 13.81.

Das Aurat schmilzt bei 129° ohne Zersetzung.

0.1700 g Sbst.: 0.0607 g Au.

$(C_{11}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)AuCl_3$. Ber. Au 36.08. Gef. Au 35.71.

Das Platinat schmilzt bei 160–161°.

0.0602 g Sbst.: 0.0144 g Pt.

$(C_{11}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 23.63. Gef. Pt 23.92.

8. *m*-Phenetyl-Propylen- ψ -Harnstoff.

Der *m*-Phenethylallylharnstoff, $CH_3NH.CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5$, schmilzt bei 154°.

0.1679 g Sbst.: 18.1 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{12}H_{16}N_2O_2$. Ber. N 12.73. Gef. N 12.46.

Der β -Chlorpropyl-*m*-Phenethylharnstoff krystallisirt aus Ligroin und schmilzt bei 116°.

0.202 g Sbst.: 19.7 ccm N (14°, 752 mm).

$C_{13}H_{17}N_2O_2Cl$. Ber. N 10.92. Gef. N 11.39.

Der *m*-Phenetyl-Propylen- ψ -Harnstoff krystallisirt aus Ligroin; Schmp. 112–113°.

0.1992 g Sbst.: 23 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{12}H_{16}N_2O_2$. Ber. N 12.73. Gef. N 13.00.

Das Pikrat schmilzt bei 166–168°.

0.1713 g Sbst.: 23.2 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{18}H_{18}N_6O_6$. Ber. N 15.59. Gef. N 15.57.

Das Aurat schmilzt bei 150°.

0.2549 g Sbst.: 0.0908 g Au.

$(C_{12}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl)AuCl_3$. Ber. Au 35.12. Gef. Au 35.62.

Das Platinat schmilzt bei 180° unter Schwärzung und Aufschäumen.

0.2210 g Sbst.: 0.0506 g Pt.

$(C_{12}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.85. Gef. Pt 22.89.

103. Johannes Thiele: Ueber Ketonreactionen bei dem
Cyclopentadien.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der
Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 27. Februar.)

Auf die Negativität der Aethylendoppelbindung und auf ihre Fähigkeit, benachbarten Methylenwasserstoffatomen Reactionsfähigkeit zu ertheilen, ist schon wiederholt hingewiesen worden, z. B. von Marckwald¹⁾, Heurich²⁾, Charon³⁾ und mir⁴⁾. Wenn nun die Ansicht richtig ist, dass der Einfluss einer Carbonylgruppe auf α -Wasserstoffatome im Wesentlichen davon abhängt, dass C:O eben eine Doppelbindung ist, so muss eine ähnliche Beweglichkeit von Wasserstoffatomen, wie sie bei O:C.CH beobachtet ist, auch bei C:C.CH nachweisbar sein. Eine einzige Methylenbindung scheint allerdings nur einen ziemlich geringen Einfluss auszuüben, aber bei der Atomgruppierung C:C.CH₂.C:C ist bereits eine Beweglichkeit der Methylenwasserstoffe vorhanden, welche die in den Ketonen mindestens erreicht. Es ist das leicht nachweisbar bei dem von Krämer und Spilker⁵⁾ vor einiger Zeit dargestellten Cyclopentadien, $\text{CH:CH} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH:CH} \end{matrix}$. Ketone reagiren mit Aethylnitrit und Natriumäthylat unter Bildung von Isonitrosoketonen. Ganz analog reagirt Cyclopentadien, indem das Natriumsalz eines *i*-Nitrosocyclopentadiens entsteht. Säuert man an, so erhält man diesen Körper in einer dimolekularen Form, die wohl in ähnlicher Weise entsteht, wie das Di-Cyclopentadien. Eine ganz ähnliche Oximierung ist nach Marckwald⁷⁾ beim Inden ausführbar, doch hat er das Oxim nicht näher untersucht.

Cyclopentadien lässt sich ferner durch Aethylnitrat und Natriumäthylat in ein Nitrocyclopentadien, $\text{CH:CH} \begin{matrix} \text{CH:CH} \\ \text{CH:CH} \end{matrix} \text{CH.NO}_2$, umwandeln, welches als Natriumsalz und Silbersalz isolirt wurde. Beide Salze sind intensiv gefärbt; der freie Nitrokörper ist äusserst unbeständig. Beim Aceton scheinen die Wasserstoffatome nach vorläufigen Versuchen nicht genügend beweglich zu sein, um eine Nitrirung nach

¹⁾ Diese Berichte 28, 1501. ²⁾ Diese Berichte 31, 2103; Monatshefte f. Chem. 18, 273.

³⁾ Compt. rend. 128, 736. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 306, 114.

⁵⁾ Diese Berichte 29, 552.

⁶⁾ Ich bin Hrn. Dr. Krämer zu grösstem Dank verpflichtet für die liebenswürdige Ueberlassung einer grösseren Menge Di-cyclopentadien.

⁷⁾ Diese Berichte 28, 1504.

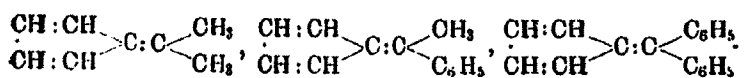
diesem Verfahren zu ermöglichen, doch lassen sich andere Körper, wie Phenyl-*i*-crotonsäureester und Dibenzylketon, nach Versuchen, welche die HH. Haecckel und Wieland auf meine Veranlassung anstellten, ganz ebenso in ihren Methylengruppen nitriren¹⁾.

Es dürfte hier eine allgemeine Methode vorliegen, um Körper mit genügend reactionsfähigen Methylengruppen zu nitriren. Dieselbe entspricht völlig der Methode, nach welcher Angeli²⁾ das Nitrohydroxylamin darstellte. Auch mit Oxalester condensirt sich Cyclopentadien, wahrscheinlich unter Bildung von Cyclopentadienoxalester,

$\begin{array}{c} \text{CH:CH} \\ \text{CH:CH} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOR}^3)$, der als orangerothes Natriumsalz isolirt wurde.

Sowohl Nitrocyclopentadien als auch Cyclopentadienoxalester kuppeln mit Diazoverbindungen, und zwar sogar in stark schwefelsaurer Lösung.

Sehr leicht condensirt sich Cyclopentadien unter dem Einfluss von Aetzkalkali oder Aethylat mit Aldehyden und Ketonen. Die Ketoncondensationsproducte sind leidlich beständig; es wurden bis jetzt dargestellt die Condensationsproducte mit Aceton, Acetophenon und Benzophenon:



Dieselben sind ausserordentlich intensiv orange bis blutroth gefärbt, und es liegen in ihnen offenbar Repräsentanten einer ganzen Klasse von gefärbten Kohlenwasserstoffen vor, welche sich als Substitutionsproducte eines Isomeren des Benzols,



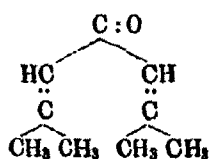
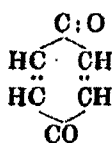
auffassen lassen, das ich wegen der leuchtenden Farbe seiner Derivate als Fulven bezeichne. Obige Kohlenwasserstoffe wären dann Dimethylfulven, Methylphenylfulven und Diphenylfulven. Die Aldehydcondensationsproducte des Cyclopentadiens sind ebenfalls sehr stark gefärbt, doch verharzen sie so leicht, dass bis jetzt keine genügenden Mengen rein darstellbar waren. Speciell das Benzaldehydcondensationsproduct, wahrscheinlich Phenylfulven, bildet dunkelrothe Blättchen vom Schmp. circa 31°; das Condensationsproduct mit Formaldehyd ist ein gelbes Oel von eigenthümlichem Geruch, welches sich sehr leicht in gelbe Flocken verwandelt und rapid Sauerstoff absorbirt. In ihm liegt wahrscheinlich das Fulven selbst vor.

¹⁾ Näheres soll später mitgetheilt werden.

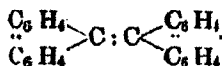
²⁾ Ch.-Zeitg. 20, 176. Atti [5] 5, 120.

³⁾ Oder die tautomere Hydroxylform.

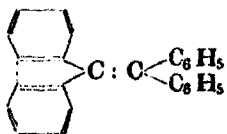
Die Fulvene sind ein interessanter Beweis dafür, dass die Färbung organischer Verbindungen im Wesentlichen durch die Art der Anordnung von Doppelbindungen bedingt ist. Sie ist hier ganz ähnlich, wie in den Chinonen und dem ebenfalls gelben Phoron:



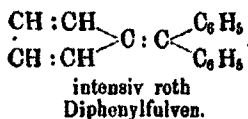
Einen rothen Kohlenwasserstoff, der einen Kohlenstoff-Fünfring sogar zweimal enthält, haben de la Harpe und van Dorp¹⁾, sowie Graebe²⁾ aus Fluoren dargestellt, das Di-biphenylenäthen,



Das Biphenyldiphenylenäthen ist im Gegensatz zu dem rothen Diphenylfulven in fester Form farblos und nur in Lösung gelb³⁾.



farblos, resp. gelb
Biphenyldiphenylenäthen.



intensiv roth
Diphenylfulven.

Daraus geht hervor, dass der chromophore Charakter des Fulvenringes, $\begin{array}{c} \text{C} : \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} : \text{C} \end{array} \text{C} : \text{C}$, durch Anlagerung von Benzolringen merklich verringert wird.

Ketone kuppeln unter geeigneten Bedingungen auch mit Diazoverbindungen. Das Cyclopentadien zeigt selbst diese Reaction, die man bei einem Kohlenwasserstoff garnicht erwarten sollte.

Mit Diazobenzol liefert es in alkalischer Lösung intensiv gefärbte Körper, die indessen, wie die meisten Cyclopentadienderivate, sehr leicht verharzen.

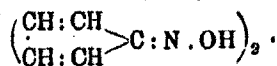
Fluoren und Inden reagiren nach vorläufigen Versuchen ganz ähnlich wie das Cyclopentadien, und auch das Tropiliden dürfte sich ähnlich verhalten. Ich hoffe, Ketonreactionen noch bei anderen Kohlenwasserstoffen wiederzufinden und gedenke ausser den obengenannten

¹⁾ Diese Berichte 8, 1048. ²⁾ Diese Berichte 25, 3146; Ann. d. Chem. 291, 1.

³⁾ Kaufmann, diese Berichte 29, 73; Klinger u. Lönnes, diese Berichte 29, 739, 2157.

auch das Piperlylen und einige Terpene, sowie hydroaromatische Kohlenwasserstoffe daraufhin zu untersuchen.

Bis-Isonitrosocyclopentadiën,



Man lässt ein Gemisch gleicher Moleküle von frisch destillirtem Cyclopentadiën und Aethylnitrit in eine Auflösung von 1 Atomgewicht Natrium in der 15-fachen Menge absolutem Alkohol bei 20—30° eintröpfeln, indem man wegen der starken Wärmeentwicklung mit Wasser kühlt. Die tief rothbraune Flüssigkeit wird mit Wasser und einigen Tropfen Natronlauge versetzt, zur Entfernung von Schmierem und unverändertem Kohlenwasserstoff zweimal ausgeäthert, dann unter Kühlung schwach schwefelsauer gemacht und sofort erschöpfend ausgeäthert. Der über Natriumsulfat getrocknete, gelbbraune Aetherextract hinterlässt das rohe Oxim (Ausbeute 70—90 pCt. vom Cyclopentadiën) in fast weissen Krystallkrusten, die durch mehrmaliges rasches Umkrystallisiren aus heissem Wasser in kleinen Portionen rein weiss werden und bei 185—186° schmelzen (Zers.).

0.1242 g Sbst.: 0.0602 g H₂O, 0.2865 g CO₂. — 0.2558 Sbst.: 32.5 ccm N (4°, 720 mm).

(C₅H₆ON)₂. Ber. C 63.16, H 5.26, N 14.74.
Gef. » 62.91, » 5.33, » 14.78.

Weisses, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver; fast unlöslich in Benzol und Ligroïn, schwer in Essigester, leicht in Methyl- und Aethyl-Alkohol löslich. Der Körper scheidet sich nur langsam aus Lösungsmitteln ab, längeres Kochen mit Wasser bewirkt theilweise Zersetzung. Verdünnte Schwefelsäure spaltet Hydroxylamin ab (Reaction mit Fehling'scher Lösung), aber auch in der Hitze nur sehr unvollständig. In Natronlauge ist das Oxim leicht löslich.

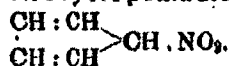
Benzoyl derivat, (C₅H₄ON.OOC₆H₅)₂. Die Lösung des Oxims in stark verdünnter Natronlauge wird mittels der Turbine mit überschüssigem Benzoylchlorid verrührt. Das als feste, weisse Masse abgeschiedene Benzoat wird aus Chloroform, bei kleineren Mengen unter Zusatz von absolutem Alkohol, umkrystallisirt. Weisses, krystallinisches Pulver oder feine Nadelchen vom Schmp. 208—209° (Zers.).

0.1755 g Sbst.: 0.4647 g CO₂, 0.0717 g H₂O. — 0.1921 g Sbst.: 11.7 ccm N (5°, 718 mm). — 0.1557 g Sbst.: 9.7 ccm N (4°, 714 mm).

0.5035 g Sbst.: 27.28 g CHCl₃, Sdp.-Erhöhung 0.190°. — 0.9445 g Sbst.: 26.14 g CHCl₃, Sdp.-Erhöhung 0.360°. — 1.0855 g Sbst.: 31.23 g CHCl₃, Sdp.-Erhöhung 0.30°.

(C₁₂H₉O₂N)₂. Ber. C 72.86, H 4.52, N 7.03, M 398.
Gef. » 72.22, » 4.53, » 7.04, 7.19, » 356, 367, 424.

Nitrocyclopentadiën,



Natriumsalz. Zu einer Auflösung von 2.3 g Natrium in 25 g absolutem Alkohol giebt man 9.1 Aethylnitrat, kühlt auf Zimmertemperatur ab und setzt 6.6 g Cyclopentadiën hinzu. Man lässt die klare braune Flüssigkeit in kaltem Wasser einige Stunden stehen, saugt das in feinen, rothbraunen Blättchen abgeschiedene Natriumsalz ab und wäscht es mit Aether aus.

Das Salz ist nur schwer zu reinigen, da es einigermaassen zeretzlich ist. In Wasser und Alkohol ist es mit starker rothbrauner Farbe leicht löslich und scheidet sich daraus beim Verdunsten in Krusten oder als Pulver wieder ab. Zur Analyse wurde es mehrmals in sehr gelinder Wärme in absolutem Alkohol gelöst und, nachdem der grösste Theil des Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum abdestillirt war, mit nicht zuviel Aether wieder ausgefällt.

0.2201 g Sbst.: 20.7 com N (12°, 699 mm). — 0.2833 g Sbst.: 0.14855 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}_2\text{Na}$. Ber. N 10.52, Na 17.29.

Gef. » 10.26, » 16.99.

Durch Berührung mit einem glühenden Draht verpufft das Salz. In Wasser ist es nach möglichster Reinigung mit nahezu neutraler Reaction löslich.

Das freie Nitrocyclopentadiën fällt aus der nicht zu verdünnten Lösung des Salzes in schnell erstarrenden, fast weissen Oeltröpfchen aus, die aber ausserordentlich rasch unter Braunfärbung verschmieren. Schüttelt man sofort mit Petroläther, so nimmt dieser wenigstens einen Theil des Nitrosokörpers mit hellgelber Farbe auf, während der verschmierte Antheil in braunen Flocken ungelöst bleibt. Beim schnellen Verdunsten kleiner Mengen bleibt der Nitrokörper in stechend riechenden, sehr flüchtigen, gelben Nadelchen von saurer Reaction zurück; destillirt man bei grösseren Mengen den Petroläther ab, so geht, selbst wenn man bei Zimmertemperatur unter vermindertem Druck destillirt, ein Theil mit den Dämpfen über, der Rest bleibt als braune verschmierte Masse zurück, sodass bis jetzt nicht genügend zur Analyse erhalten werden konnte.

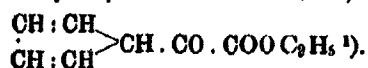
Die Nitroverbindung kuppelt mit Diazobenzolsulfosäure in alkalischer Lösung tief violett, und sogar in stark schwefelsaurer tief orange.

Silbersalz. Dasselbe fällt durch Silbernitrat aus dem rohen Natriumsalz in gelben Flocken, bei etwa 30° in Blättchen vom Aussehen des Jodbleis aus. Sehr schwer löslich in Wasser; die Lösung oder das feuchte Salz schwärzt sich bald, sodass auch bei schnellstem Auswaschen das trockne Salz stets bräunlich und etwas zersetzt ist.

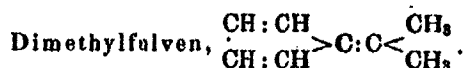
0.2145 g Sbst.: 0.2220 g CO₂, 0.0370 g H₂O. — 0.2460 g Sbst.: 14.2 ccm N (9°, 709 mm). — 0.2780 g Sbst.: 0.1365 Ag.

C₆H₄O₂N Ag. Ber. C 27.52, H 1.84, N 6.42, Ag 49.54.
Gef. » 28.23, » 1.92, » 6.47, » 49.10.

Cyclopentadiänoxalester,



Zu einer lauwarmen Auflösung von 2.3 g Natrium in 35—40 ccm absolutem Alkohol giebt man ein Gemisch von 6.6 g Cyclopentadien und 14.6 g Oxalester, indem man durch gelinde Kühlung eine zu hohe Temperatursteigerung verhindert. Die Reaction geht augenblicklich unter Rothfärbung und starker Erwärmung vor sich, beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz in tiefrothen Nadelchen aus, die mit Toluol gewaschen werden. An der Luft wird das rothe Salz sehr schnell gelb, im Exsiccator werden die rothe und gelbe Verbindung allmählich orange. Das Salz ist mit gelber Farbe sehr löslich in Wasser, mit rother in Alkohol, Essigester, schwerer in alkoholhaltigem Aether und zersetzt sich in diesen Lösungen so schnell, dass es bis jetzt nicht umkrystallisirt werden konnte. Es waren daher noch keine gut stimmenden Analysen zu erhalten, doch dürfte an der Formel des Körpers nicht zu zweifeln sein. In Sodalösung kuppelt das Salz mit Diazobenzolsulfosäure tiefviolett, in verdünnter Schwefelsäure tief orange. Säuren fällen aus der wässrigen Lösung ein sodalösliches Oel, wohl den freien Cyclopentadiänoxalester.



Zu einer lauwarmen Lösung von 4.6 g Natrium in absolutem Alkohol giebt man unter Vermeidung zu starker Erwärmung ein Gemisch von 13.2 g Cyclopentadien und 11.6 g Aceton. Die Reaction ist nach wenigen Minuten beendet. Man gießt in Wasser und destillirt mit Dampf, wobei im Kolben nur wenig Flocken zurückbleiben, während das Dimethylfulven leicht übergeht. Man sammelt mit wenig Aether und destillirt den Aetherrückstand im Vacuum. Ausbeute 70—80 pCt. der Theorie.

0.1652 g Sbst.: 0.5465 g CO₂, 0.1409 g H₂O.

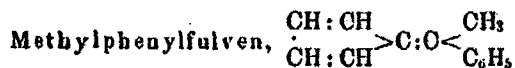
C₈H₁₀. Ber. C 90.57, H 9.43.
Gef. » 90.22, » 9.48.

Dimethylfulven ist ein leuchtend orange gefärbtes Oel von eigenthümlichem, an Hydrobenzole erinnerndem, etwas stechendem Geruch, das schon mit Aetherdämpfen merklich flüchtig ist. Sdp. 46°

¹⁾ Oder die tautomere Hydroxylform.

bei 11 mm. Unter gewöhnlichem Druck geht der grösste Theil bei 153—154° (717 mm) über, dann steigt das Thermometer und im Kolben bleibt etwas dicker, gelber Syrup, vielleicht ein Polymerisationsproduct: $d_{\frac{17}{4}} = 0.8858$.

Der Kohlenwasserstoff nimmt an der Luft schnell unter Harzbildung Sauerstoff auf; concentrirte Schwefelsäure verwandelt ihn, ohne ihn merklich zu lösen, in ein tiefrothes Harz, das mit Wasser schwarz wird; Brom giebt momentan ein farbloses Bromid. Versetzt man die Lösung in viel Eisessig mit einer Spur Eisessig-Schwefelsäure, so fallen fast farblose Flocken aus, die auf Zusatz von viel concentrirter Schwefelsäure rothbraun in Lösung gehen.



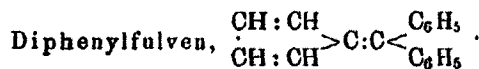
Dasselbe wird ganz wie das Dimethylfulven unter Verwendung von Acetophenon dargestellt. Ein grosser Theil des Kohlenwasserstoffs scheidet sich bei der Reaction ölig ab. Beim Dampfdestilliren hinterbleibt merklich mehr gelbbrauner Rückstand; der übergegangene Kohlenwasserstoff ist selbst im Vacuum nur theilweise flüchtig, indem stets ein erheblicher Theil sich bei der hohen Siedetemperatur (130.5° bei 10.5 mm) in ein rothes Harz verwandelt.

0.1688 g Sbst.: 0.5715 g CO₂, 0.1090 g H₂O.

C₁₃H₁₃. Ber. C 92.86, H 7.14.

Gef. » 92.62, » 7.20.

Methylphenylfulven ist ein Oel von der Farbe einer Chromsäurelösung von eigenthümlichem, an Azobenzol erinnernden Geruch. In kaltem Wasser sinkt es eben noch unter, in warmem steigt es auf. An der Luft verharzt es schnell. In Eisessig giebt es mit Eisessig-Schwefelsäure eine fast weisse Fällung, beim Kochen tritt, je nach der Menge der Säure, eine dunkelgrüne bis graublaue Färbung auf. Brom giebt ein farbloses Bromid.



1 Mol.-Gew. Benzophenon wird in einer Lösung von 1 Atom.-Gew. Natrium in der 12—15-fachen Menge absoluten Alkohols gelöst; dazu tropft man in gelinder Wärme 1 Mol.-Gew. Cyclopentadien. Das Condensationsproduct scheidet sich als rasch erstarrendes Oel ab. Aus Petroläther, worin es, wie in allen organischen Lösungsmitteln, leicht löslich ist, krystallisirt das Diphenylfulven in prächtigen, tief rothen Prismen oder aus concentrirter Lösung in grossen, dicken Tafeln vom Schmp. 82°, von schwachem Geruch nach Azobenzol.

0.1645 g Sbst.: 0.5668 g CO₂, 0.0905 g H₂O. — 24.98 g Nitrobenzol.
 Sbst. I 0.5389 g, Sbst. II 1.1900 g, Depression I 0.658°, Depression II 1.313°.
 C₁₈H₁₄. Ber. C 93.91, H 6.09, M 230.
 Gef. » 93.97, » 6.11, » 232, 242.

Diphenylfulven oxydirt sich in Lösung nicht so leicht wie die obigen beiden Fulvene; Brom giebt ein farbloses Bromid; Kaliumpermanganat wird in alkoholischer Lösung sofort reducirt. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelbbrauner Farbe. Versetzt man die Eisessiglösung mit einer Spur Eisessig-Schwefelsäure, so entsteht beim Kochen eine tiefgrüne Färbung.

Diazobenzol und Cyclopentadien.

Löst man Diazobenzolchlorid in sehr wenig Wasser, versetzt mit 1 Mol.-Gew. Cyclopentadien und soviel Alkohol, dass eine klare Lösung entsteht, so tritt auf Zusatz von concentrirtem methylalkoholischem Kali unter Kühlung mit Kältemischung Reaction erst ein, und zwar ohne Gasentwicklung, wenn alles Diazochlorid zersetzt ist. Das nach Zusatz von 2 Mol.-Gew. Kali erhaltene Reactionsproduct ist ein schwarzer, in Wasser und Alkalien unlöslicher, kohlenähnlicher Niederschlag, der beim Erhitzen verpufft. Lässt man umgekehrt die wässrig-alkoholische Lösung der Componenten in stark gekühltes, concentrirtes, methylalkoholisches Kali einlaufen, so wird um so mehr eines mit violetter Farbe wasserlöslichen Körpers gebildet, je mehr Kali man anwendet. Säuren fällen aus der violetten, schnell verharzenden Lösung rothbraune Flocken, die nicht alkalilöslich sind.

Bei vorstehenden Versuchen wurde ich von Hrn. Dr. Winter in dankenswertheater Weise eifrigst unterstützt.

104. Johannes Thiele und Heinrich Eichwede:

Zur Constitution des Tribromphenolbroms.

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

(Eingegangen am 27. Februar.)

Mit den meisten Reagentien setzt sich Tribromphenolbrom unter Rückbildung von Tribromphenol um¹⁾, durch Behandeln mit Bleiacetat gelingt es aber leicht, zwei Bromatome gegen Sauerstoff auszutauschen.

10 g fein gepulvertes Tribromphenolbrom werden, in Eisessig aufgeschlämmt, mit einer Lösung von ca. 30 g Bleiacetat bei 60—70°

¹⁾ Benedikt, Ann. d. Chem. 199, 128. Monatsh. f. Chem. 1, 360. Werner, Bull. soc. chim. 43, 273.

etwa $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. digerirt (vorthailhaft in einer kleinen Kugelmühle¹⁾). Sobald die Abscheidung des Brombleis beendet ist und die Flüssigkeit sich zu röthen beginnt, lässt man erkalten, verdünnt das Filtrat etwa mit dem 10-fachen Volumen Wasser und äthert aus. Der Aether wird zur Entfernung von Essigsäure sehr vorsichtig so lange mit stark verdünnter Sodaaflösung geschüttelt, bis dieselbe eben alkalisch bleibt. Der rothbraune Aetherrückstand liefert durch Umkrystallisiren reichlich 2,6-Dibromchinon in gelben Krystallen vom Schmp. 131° , welche sich als identisch erwiesen mit dem von Levy und Schultz²⁾, sowie von Heinichen³⁾ dargestellten Dibromchinon.

0.1703 g Sbst.: 0.2415 g AgBr.

$C_6H_2Br_2O_2$. Ber. Br 60.15. Gef. Br 60.36.

Durch Reduction mit schwefliger Säure entstand daraus das von Ling⁴⁾ beschriebene Dibromhydrochinon, Schmp. 63° .

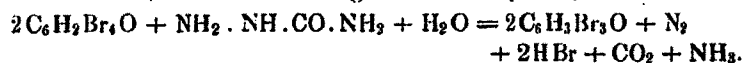
Da das Dibromchinon wegen seiner Bildung aus Dibromsulfanilsäure der *p*-Reihe angehört, ergiebt sich für das Tribromphenolbrom

die Formel $CO \begin{matrix} CBr:CH \\ > & & < \\ CBr:CH \end{matrix} CBr_2$. d. h. es ist ein Dibrom-Chinon, in

welchem das Sauerstoffatom durch 2 Atome Brom ersetzt ist, womit auch seine starken Oxydationswirkungen in bestem Einklang stehen.

Seine Bildung aus Tribromphenol ist nur zu erklären, wenn man annimmt, dass dasselbe, wenigstens vorübergehend, auch in der *p*-chinoisiden Ketonform reagiren kann; denn dass intermediär ein Ester der unterbromigen Säure sich bilde, $Br.O.C_6H_2Br_3$, der sich dann umlagerte, ist doch nicht recht wahrscheinlich.

Da Chinone mit Semicarbazid sich vereinigen, hätte man aus Tribromphenolbrom auch ein Semicarbazon erwarten können. Bei der Reaction zwischen salzsaurem Semicarbazid und Tribromphenolbrom in Eisessig tritt indessen ausschliesslich Oxydation des Semicarbazids ein, unter Rückbildung von Tribromphenol,



Nach obiger Gleichung sollten 3.42 pCt. des Tribromphenolbroms an Stickgas entwickelt werden, der quantitative Versuch ergab 3.77 pCt.

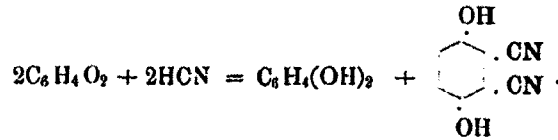
¹⁾ Ann. d. Chem. 288, 291 Fussnote. ²⁾ Ann. d. Chem. 253, 286.
³⁾ Ann. d. Chem. 210, 158. ⁴⁾ Chem. Soc. 61, 562.

105. Johannes Thiele und J. Meisenheimer: Ueber die
Addition von Blausäure an Chinon.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der
Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 27. Februar.)

Während fertige Blausäure sich mit Chinon nicht vereinigt¹⁾,
lagert sich nascirende Blausäure ziemlich glatt an, unter Bildung von
Dicyanhydrochinon und Hydrochinon,



Ein Monocyanhydrochinon wurde bei dieser Reaction bis jetzt
nicht aufgefunden.

Die Constitution des Dicyanhydrochinons geht daraus hervor,
dass es einerseits die Reactionen eines Hydrochinons zeigt (Alkali-
löslichkeit, Oxydirbarkeit) und andererseits durch concentrirte Schwefel-
säure leicht in ein Imid, das *p*-Dioxyphthalimid, übergeht.

Dieses lässt sich weiterhin in *p*-Dioxybenzoesäure umwandeln.

o-Dicyanhydrochinon, $C_6H_2(CN)_2(OH)_2 + 2H_2O$.

20 g Chinon werden in 600 ccm Alkohol²⁾ gelöst und mit
25 ccm vorher mit Alkohol verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dann
trägt man bei Zimmertemperatur (Kühlung) allmählich concentrirte
Cyankaliumlösung ein, bis die Flüssigkeit, welche braun geworden
ist, grüne Fluorescenz zeigt und alkalisch reagirt. Darauf macht man
wieder schwefelsauer und destillirt den Alkohol unter vermindertem
Druck möglichst vollständig ab. Aus dem Rückstande fällt beim Ver-
setzen mit Wasser das Dicyanhydrochinon in bräunlichen Blättchen,
die aus Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt werden. Die Mutter-
laugen enthalten reichlich Hydrochinon. Ausbeute an reinem Dicyan-
hydrochinon über 70 pCt. der Theorie.

0.4324 g Sbst.: 0.0797 g H₂O (im Vacuum).

$C_6H_4O_2N_2 + 2H_2O$. Ber. H₂O 18.37. Gef. H₂O 18.43.

0.1677 g Sbst.: 0.3688 g CO₂, 0.0401 g H₂O. — 0.1597 g Sbst.: 25.1 ccm
N (12°, 715 mm).

$C_6H_4O_2N_2$. Ber. C 60.00, H 2.50, N 17.50.

Gef. » 59.98, » 2.66, » 17.54.

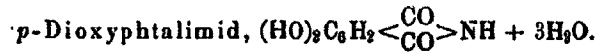
Dicyanhydrochinon krystallisirt aus Wasser in schwach gelblichen
Blättchen, die ihr Krystallwasser im Vacuum verlieren und dabei fast

¹⁾ Levy und Schultz: Ann. d. Chem. 210. 143.

²⁾ In wässriger Lösung sind die Ausbeuten weit schlechter.

weiss werden und sich bei etwa 230° schwärzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, in Benzol oder Chloroform, leicht in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Eisessig und Essigester. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung sehr intensiv blau-violett. Die wässrige Lösung zeigt schwach blaue Fluorescenz, die durch Leitungswasser sehr stark himmelblau, durch Säuren schwach violett wird. In Alkalien, auch Soda, löst sich der Körper leicht mit gelber Farbe und sehr starker, grüner Fluorescenz.

Gegen wässrige Alkalien oder Säuren ist das Dinitril äusserst beständig; die alkalische Lösung reducirt Silberlösung.



5 g wasserhaltiges Dicyanhydrochinon werden in 20 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und 15–20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach dem Verdünnen mit dem doppelten bis vierfachen Volumen kalten Wassers scheidet sich das Dioxyphthalimid langsam in gelben Nadeln ab. Ausbeute etwa 90 pCt. der Theorie. Dioxyphthalimid ist schwer löslich in kaltem Wasser mit intensiv gelber Farbe und saurer Reaction, leichter in heissem. Kocht man die Lösung ein, so scheiden sich fast farblose, compacte Krystalle ab, die unter der kalten Flüssigkeit oder an der Luft rasch gelb werden. Das Imid ist über 240° noch nicht geschmolzen. Die gelben Nadeln wurden analysirt.

0.4785 g Sbst. (lufttrocken): 0.1102 g H₂O (über H₂SO₄) C₈H₅NO₄ + 3H₂O.

Ber. H₂O 23.18. Gef. H₂O 23.03.

0.1043 g Sbst. (vacuumtrocken): 7.45 ccm N (11°, 723 mm). — 0.1388 g Sbst.: 0.2631 g CO₂, 0.0356 g H₂O.

C₈H₅NO₄. Ber. C 53.63, H 2.79, N 7.82.

Gef. » 53.63, » 2.96, » 8.09.

Die gelbe wässrige Lösung fluorescirt grün, die alkalische ist orange mit intensiv gelbgrüner, die saure fast farblos mit blaugrüner Fluorescenz.

Mehrstündiges Kochen mit starker Salzsäure wandelt das Imid in *p*-Dioxybenzoesäure um, welche sich in langen Nadeln ausscheidet und durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle in farblosen Prismen vom Schmp. 200° erhalten wurde.

0.1564 g Sbst.: 0.3120 g CO₂, 0.0567 g H₂O.

C₇H₅O₄. Ber. C 54.54, H 3.89.

Gef. » 54.41, » 4.03.

Die Untersuchung des Dicyanhydrochinons wird fortgesetzt.

106. O. Doebner: Ueber Glauconinsäuren.

(II. Mittheilung.)

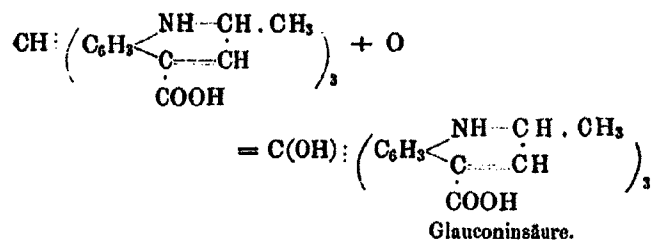
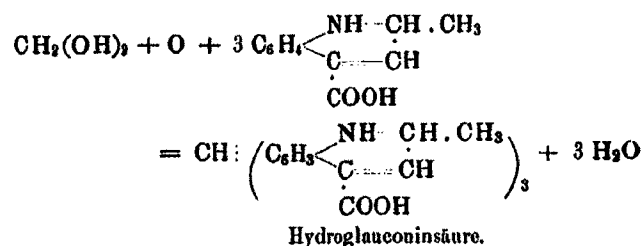
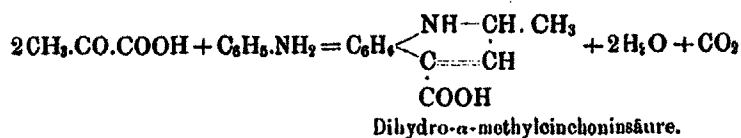
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 21. December 1899.)

Ueber *p*-Methyl-Glauconinsäure und *p*-Methoxyl-Glauconinsäure.

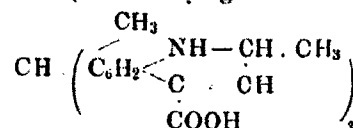
(Versuche von E. Bischkopff.)

In der ersten Mittheilung¹⁾ wurde dargelegt, dass durch successive Einwirkung von Brenztraubensäure und Formaldehyd auf primäre aromatische Basen Hydroglauconinsäuren entstehen, welche durch Erwärmen mit Alkalien in die Alkalisalze der Glauconinsäuren, welche blaviolette Farbstoffe darstellen, übergehen. Diese Reaction vollzieht sich nach folgendem Schema:



In der ersten Mittheilung wurden die Glauconinsäuren aus Anilin, *p*-Phenetidin und *p*-Naphthylamin beschrieben. Die nachfolgenden Versuche beziehen sich auf die Glauconinsäuren aus *p*-Toluidin und *p*-Anisidin.

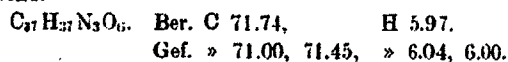
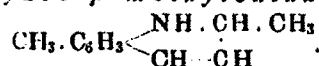
¹⁾ Doebner, diese Berichte 31, 686.

4. Hydro-*p*-Methylglaucouinsäure,

2 Mol.-Gew. Brenztraubensäure (100 g) wurden mit 1 Mol.-Gew. *p*-Toluidin (61 g) in absolutem Alkohol (150 g) gelöst, auf dem Wasserbad in einer Schale bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung etwa 15 Minuten erwärmt, sodann 60 g Formaldehyd-Lösung (40 proc.) allmählich eingetragen und bis zur Beendigung der erneuten Abspaltung von Kohlensäure etwa eine Stunde noch weiter erhitzt, unter Zusatz von 150 ccm absolutem Alkohol. Die erkaltete braune Masse wurde in Aether, welcher mit wenig Aceton versetzt war, eingetragen, worauf nach kurzer Zeit die Ausscheidung der Hydrosäure in röthlich-gelben, krystallinischen Flocken erfolgte.

Die Säure krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen Nadeln, bei langsamer Ausscheidung in grossen Prismen. Die Ausbeute an roher Säure aus 100 g Brenztraubensäure beträgt etwa 40 g, die an reiner Säure 20 g. Die Säure schmilzt bei 272°, ist unlöslich in Aether, Aceton, Petroläther, Benzol und Chloroform, löslich in heissem Wasser, Alkohol, Eisessig, sowie in Alkalien und Alkalicarbonaten.

In concentrirter Salzsäure löst sich die Säure, beim Erhitzen sich zersetzend.

Dihydro-*p*-methylchinaldin,

Die Hydro-*p*-methylglaucouinsäure wird durch Erhitzen mit der 4-fachen Menge Natronkalk in Kohlensäure und 3 Mol. Dihydro-*p*-methylchinaldin gespalten. Letzteres ist ein braunes, bei 262–264° siedendes Oel von intensivem Anisgeruch. Das Platinsalz bildet gelbrothe Nadeln, welche in der Wärme und unter der Einwirkung des Lichtes Zersetzung erleiden.



Dasselbe Dihydro-*p*-methylchinaldin wurde durch Destillation des Chlorhydrats des *p*-Methylchinaldins, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{N} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH} \text{---} \text{CH} \end{array}$ ¹⁾, mit der 5-fachen Menge Zinkstaub erhalten. Der Schmelzpunkt des in

¹⁾ Doebner und v. Miller, diese Berichte 16, 2470.

goldgelben Nadeln krystallisirenden Pikrats ist 153° , während der Schmelzpunkt des pikrinsauren *p*-Methylchinaldins bei 178° liegt.

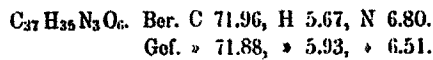
p-Methylglauconinsäure, $C_{27}H_{25}N_3O_6$.

Die Umwandlung der Hydro-*p*-Methylglauconinsäure in die *p*-Methylglauconinsäure erfolgt entweder durch Oxydation mit Formaldehyd oder mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung. Je 1 g der Hydrosäure wird mit 20 cem absoluten Alkohols übergossen, 20 cem 10-procentiger Kalilauge zugegeben und bis zur vollständigen Lösung erwärmt, dann werden 8 cem Formalin zugesetzt und einmal aufgekocht, die Flüssigkeit nimmt alsbald grünen Metallglanz an und nach 2-stündigem Stehen ist die Ausscheidung des Farbstoffs beendet, der mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen wird. Das Kaliumsalz der *p*-Methylglauconinsäure krystallisirt, ebenso wie das Natriumsalz, in haarfeinen, blauen Nadeln mit Metallglanz, ist in heissem Wasser mit violetter, in absolutem Alkohol mit rein blauer Farbe löslich.

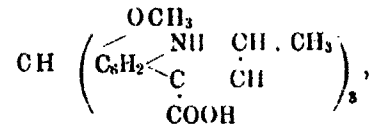
Aus den Lösungen der Alkalisalze der *p*-Methylglauconinsäure werden durch Umsetzung die Baryum- und Aluminium-Salze als dunkelblaue Niederschläge erhalten.

Die Umwandlung der Hydrosäure in die Farbstoffsäure wird anstatt durch Formalin auch durch Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung bewirkt, am besten indess durch Zusatz einer concentrirten Lösung von Ferricyankalium zu der alkalischen Lösung der Hydrosäure in der Kälte; ein Ueberschuss von Ferricyankalium ist dabei zu vermeiden, da der Farbstoff sich darin löst.

Die Farbstoffsäure wird aus den Salzen durch Auflösen derselben in concentrirter Salzsäure in der Wärme und Eingiessen dieser Lösung in Wasser in dunkelblauen Flocken abgeschieden. Dieselbe ist in Wasser unlöslich, in Eisessig mit blauer Farbe löslich,



5. Die *p*-Methoxyhydroglauconinsäure,



wird aus *p*-Anisidin, Brenztraubensäure und Formalin in analoger Weise wie die Säure aus *p*-Toluidin erhalten.

Das aus *p*-Anisidin (70 g), Brenztraubensäure (100 g) und Formalin (60 g) durch Erwärmen in alkoholischer Lösung erhaltene syrupöse Product wird in eine Mischung von Aether und Aceton ge-

gossen. Die als braungelbes Pulver ausgeschiedene Säure krystallisiert aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 228--230° unter Zersetzung.

$C_{27}H_{37}N_3O_9$. Ber. C 66.56, H 5.54, N 6.29.
Gef. » 66.32, » 5.32, » 6.20.

Die *p*-Methoxyglauconinsäure entsteht als Alkalisalz durch Behandeln der alkalischen Lösung der Hydrosäure mit Formaldehyd oder Ferricyankalium. Die Alkalisalze der Farbstoffsäure krystallisieren in blauen, kupferglänzenden Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht in der Wärme löslich mit blauer Fluorescenz.

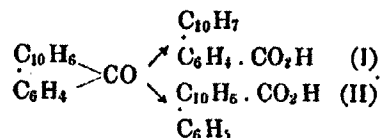
Die Farbstoffsäure selbst wird, durch Lösen der Salze in concentrirter Salzsäure und Eingiessen dieser Lösung in viel Wasser, in blauen Flocken abgeschieden.

$C_{31}H_{33}N_3O_9$. Ber. C 66.76, H 5.26.
Gef. » 66.10, » 5.61.

107. C. Graebe: Ueber die Constitution der Chrysensäure.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Gelegentlich einer Arbeit über Chrysen, welche ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. F. Hönigsberger ausgeführt habe und die wir nächstens in den Ann. d. Chem. publiciren werden, hatten wir gefunden, dass die Darstellung der Chrysensäure nach Bamberger und Burgdorf durch Schmelzen des Chrysochinons mit Aetzkali eine wesentlich bessere Ausbeute liefert, wenn man der Schmelze ein Oxydationsmittel und zwar am besten Bleisuperoxyd zusetzt. Bamberger und Burgdorf geben hierbei nur das Auftreten einer Säure an und auch Hönigsberger und ich hatten anfangs nur den Zweck verfolgt, die Darstellungsmethode dieser Säure auszuarbeiten. Ich habe nun bei einer Wiederholung dieser Versuche gefunden, dass sowohl aus Chrysochinon, wie aus Chrysoketon bei Einwirkung von Kalihydrat oder Natronhydrat gleichzeitig die beiden Säuren entstehen, welche durch Aufspalten sich bilden können:



Die eine dieser Säuren schmilzt bei 190° (corr.) und ist die von Bamberger und Burgdorf aufgefundenene; die zweite Säure schmilzt bei 114° und ist leichter löslich. Oxydationsversuche mit beiden Säuren, welche unternommen wurden, um zu entscheiden, welche der-

selben der Formel I und welche der Formel II entspricht, sind noch nicht zum Abschluss gelangt. Beide Säuren liefern durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte wieder Chryso-
keton. Aus dieser Reaction lässt sich also nicht schliessen, ob eine Säure das Carboxyl im Naphtalin enthält, wie dies Bamberger und Burgdorf für die Chrysensäure als wahrscheinlich annahmen.

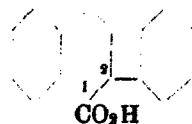
Mit Hilfe von Esterificationsversuchen ist es aber gelungen, diese Frage zu entscheiden. Diejenige Säure, welche der Formel I entspricht, muss sich leicht esterificiren, während nach der V. Meyer'schen Regel die Säure II sich nicht oder nur schwierig in Ester verwandeln soll.

Aus vergleichenden Versuchen hat sich nun ergeben, dass die hochschmelzende Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur einen Ester liefert, dessen Analyse der Formel $C_{18}H_{11} \cdot CO_2CH_3$ entspricht, während unter genau denselben Bedingungen die niedriger schmelzende Chrysensäure vollkommen unverändert bleibt.

Demnach entspricht die Formel I der Chrysensäure von Bamberger und Burgdorf und die Formel II der zweiten von mir aufgefundenen Chrysensäure, für welche ich vorläufig die Bezeichnung β -Chrysensäure wähle, da der Name Isochrysensäure für eine andere, von derselben verschiedene Säure aus Chrysochinon gewählt ist.



Chrysensäure.
Schmp. 190°.



β -Chrysensäure.
Schmp. 114°.

Die Chrysensäure ist also 2-Phenylnaphtalin-2'-carbonsäure, während die β -Chrysensäure der 2-Phenylnaphtalin-1-carbonsäure entspricht.

Ich beabsichtige, die aus der Esterification hergeleitete Schlussfolgerung durch das Studium der Oxydationsproducte beider Säuren sowie der aus diesen durch Ersatz des Carboxyls durch Amid entstehenden Aminophenylnaphtaline zu kontrolliren.

108. Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux: Ueber das 1.4-Chlornaphtylamin.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Cléve¹⁾ erhielt durch Einwirkung eines Chlorstromes auf eine eisessigsäure Lösung von Acetyl- α -naphtylamin ein Dichloracetyl- α -naphtylamin vom Schmp. 214° und in kleinen Mengen eine Substanz, die bei 184° schmilzt, von welcher er vermuthete, dass dieselbe ein Monochloracetylnaphtylamin sei, trotzdem er dies durch Analyse nicht feststellen konnte. Die durch ihn bestimmte Constitution des Dichlorderivates entspricht dem Dichlornaphtylamin, $C_{10}H_7Cl_2^{2-4}(NH_2)^1$; es lieferte ihm durch Reduction mittels Zinn und Salzsäure das 2.1-Monochlornaphtylamin, $C_{10}H_7Cl.NH_2$, vom Schmp. 56°²⁾.

Die letztere Base suchten wir darzustellen, indem wir die Arbeit von Cléve mit einer Aenderung des Chlorirens wiederholen wollten. Wir chlorirten mittels Natriumchlorat und Salzsäure auf folgende Art. Man löst 18.5 g Acetyl- α -naphtylamin in 60 ccm Eisessigsäure, fügt alsdann in der Kälte 23 ccm Salzsäure von 21° Be. hinzu, wozu sich ein Niederschlag bildet. In dieses mit Eis abgekühlte Gemisch fügt man nach und nach eine Lösung von 6 g Natriumchlorat in 25 ccm Wasser hinzu. Die Temperatur steigt sehr rasch, und man regelt das Zugeben des Chlorates auf die Weise, dass sich dieselbe nicht über 48° erhebt. Nachdem alles Chlorat zugegeben ist, nimmt man das Gemisch aus dem Eise und lässt die Reaction noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur zu Ende gehen. Man filtrirt und krystallisirt aus verdünntem Alkohol. Das so erhaltene Product unterwirft man der Verseifung, indem man dasselbe mehrere Stunden mit concentrirter alkoholischer Kalilauge erhitzt. Durch Destillation mittels Wasserdampf und wiederholtes Krystallisiren aus Ligroin erhielten wir eine Base vom Schmp. 98°, die ebenso wie ihr Acetylderivat (Schmp. 186.5°) analysirt wurde. Die Analysen ergaben, dass die erhaltene Base ein Monochlornaphtylamin ist.

Base:

$C_{10}H_7NCl$. Ber. Cl 20.00. Gef. Cl 20.28.

Acetylderivat:

$C_{12}H_{10}ONCl$. Ber. Cl 16.17. Gef. Cl 16.29.

Der Schmp. 98° unserer Base entspricht demjenigen eines Monochlornaphtylamins (Acetylderivat vom Schmp. 184°), dessen Constitution unbestimmt war und von Seidler³⁾ durch Reduction des

¹⁾ Diese Berichte 20, 448.

²⁾ Diese Berichte 23, 954.

³⁾ Diese Berichte 11, 1201.

Nitronaphtalins unter gewissen Bedingungen erhalten wurde. Unter diesen Umständen hielten wir es für nöthig, die Constitution der Base, welche wir erhielten, festzustellen.

Zu diesem Zwecke verwandelten wir durch die Sandmeyer'sche Reaction die erhaltene Base in das entsprechende Dichlornaphtalin. Ein erster Versuch, welcher mit einer unvollständig gereinigten Substanz ausgeführt wurde, zeigte uns, dass das Chlorirungsproduct aus einem Gemisch von Monochlornaphtylamin und Dichlornaphtylamin bestand. In der That haben wir bei dieser Reaction eine Verbindung erhalten, welche nach der Destillation mit Wasserdämpfen gegen 60° schmolz. Nach 4 – 5-maliger Krystallisation aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt stufenweise bis zu der constanten Temperatur 92° , bei welcher das 1.2.4-Trichlornaphtalin, $C_{10}H_5Cl_3$, schmilzt. Das Hauptproduct nach unserer Chlorirungsmethode bestand jedoch aus dem Monochlorderivat, während nach dem Verfahren von Clève, von welchem wir am Anfange gesprochen haben, sich das Dichlorderivat fast ausschliesslich bildete.

Indem wir endlich die vollständig gereinigte Base der Sandmeyer'schen Reaction unterwarfen, erhielten wir ein mit Wasserdampf destillirbares Product, welches, nach der Krystallisation aus Alkohol, bei 66° schmolz, d. h. sehr nahe dem Schmelzpunkt des 1.4-Dichlornaphtalins (Schmp. 67.5°), mit welchem es durch seine Eigenschaften identisch ist.

Das Monochlornaphtylamin vom Schmp. 98° entspricht also der Constitution $C_{10}H_6(Cl)(NH_2)^1$. Eine Verbindung dieser Constitution wurde von Atterberg¹⁾ durch Reduction des entsprechenden Nitroderivats mittels Zinn und Salzsäure dargestellt und als eine Base vom Schmp. $85 - 86^{\circ}$ beschrieben. Unser Product besass vor der Reinigung die Eigenschaften, welche dieser Gelehrte für seinen Körper gefunden hatte (unangenehmen Geruch, erinnernd an denjenigen des α -Naphtylamins; rasche Oxydirbarkeit an der Luft), während das vollständig gereinigte Monochlornaphtylamin vom Schmp. 98° geruchlos ist und sich sehr langsam an der Luft färbt.

Um diese Thatsachen zu bekräftigen, haben wir noch das 1.4-Monochlornaphtylamin nach der Atterberg'schen Methode und noch nach einer anderen dargestellt, welche über die Constitution des erhaltenen Productes keinen Zweifel lässt. Wir haben alsdann das 1.4-Chlornitronaphtalin, $C_{10}H_6Cl.NO_2$, sei es durch Nitriren von α -Chlornaphtalin unter den von Atterberg angegebenen Bedingungen, sei es durch Behandlung des entsprechenden Nitronaphtylamins mit der Sandmeyer'schen Lösung dargestellt. Die so auf verschiedenen Wegen erhaltenen Producte sind durch ihren Schmp. 85° und ihre

¹⁾ Diese Berichte 10, 547

sämmtlichen Eigenschaften identisch gefunden worden. Beide haben uns durch Reduction die Base geliefert, welche, nach der Reinigung aus Ligroin, bei 98° ihren Schmelzpunkt hatte.

Aus diesen Untersuchungen folgt, dass durch Chloriren von Acetyl- α -naphthylamin mittels Natriumchlorat und Salzsäure und nachherige Verseifung als Hauptproduct 1.4-Monochlornaphthylamin gebildet wird, und dass dieses bei 98°, statt 85—86°, schmilzt, wie es bis heute angegeben war.

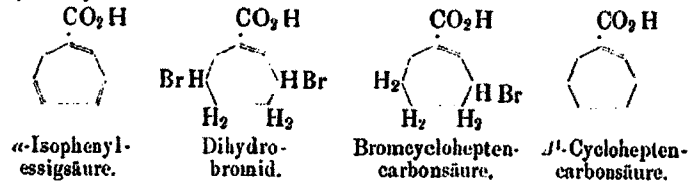
109. Wilhelm Braren und Eduard Buchner:
Ueber Pseudophenyllessigsäure.

(IV. Mittheilung.)

[Aus dem chem. Laboratorium der landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 26. Februar.)

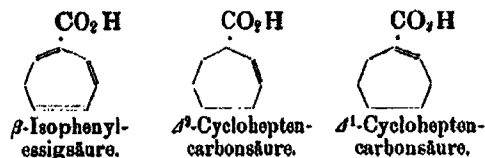
Von Pseudophenyllessigester, dem stickstofffreien Einwirkungsproduct von Diazoessigester auf Benzol, ausgehend gelangt man durch Kochen mit Alkali bzw. durch Ueberhitzen zu zwei isomeren Säuren $C_7H_7.CO_2H$, der α - und der β -Isophenyllessigsäure. Beide enthalten drei Doppelbindungen und einen Kohlenstoffsiebenring, sind also Cycloheptatriëncarbonsäuren; der Nachweis hierfür¹⁾ wurde durch Untersuchung der Additionsproducte und insbesondere des für beide Säuren identischen Hexahydroderivates erbracht; das Amid des Letzteren (Schmp. 192—193°) zeigte die grösste Aehnlichkeit mit aus Suberon bzw. Korksäure hergestelltem Cycloheptencarbonsäureamid (Schmp. 193—195°). Immerhin liess die kleine Differenz in den Schmelzpunkten es wünschenswerth erscheinen, noch weitere Beweise für das Vorliegen von Kohlenstoffsiebenringen in den Isophenyllessigsäuren beizubringen. Im Folgenden sind nun zwei Wege beschrieben, welche von diesen Verbindungen zur wohlbekannten Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure oder Suberencarbonsäure führen. Das Dihydrobromid der α -Säure tauscht, mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure behandelt, ein Brom-Atom gegen Wasserstoff aus; die so erhaltene, krystallisirte Bromcycloheptencarbonsäure giebt bei weiterer Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auch den Rest des Broms gegen Wasserstoff ab und es entsteht Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure:



Diese Berichte 31, 2241.

Die Stellung der Doppelbindungen bzw. der Bromatome beruht bei den drei ersten Formelbildern, wie auch bei der β -Isophenyllessigsäure (s. u.) nur auf Annahme.

β -Isophenyllessigsäure liefert mit Natrium-Amalgam in der Kälte ein Tetrahydroproduct vom Schmp. 18° , welches sich als identisch erwies mit einer zweiten Cycloheptencarbonsäure, die Einhorn und Willstätter zuerst unter dem irrtümlichen Namen $\Gamma\alpha$ - Δ^2 -1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure beschrieben haben, und welche sich durch Alkalien leicht umlagern lässt in Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure; die Säure wird demnach vermuthlich Δ^2 -Cycloheptencarbonsäure sein:



Die oben erwähnte Bromcycloheptencarbonsäure, welche drei Wasserstoff- und ein Brom-Atom mehr als die α -Isophenyllessigsäure enthält, geht durch Addition von zwei weiteren Bromatomen in eine gegen alkalisches Permanganat beständige Tribromcycloheptencarbonsäure, ein Isomeres des früher beschriebenen Trihydrobromids, über, wodurch die Anwesenheit von drei Doppelbindungen im Ausgangsmaterial von Neuem bestätigt wird.

Von Cycloheptencarbonsäuren ist die Δ^1 -Säure identisch mit Suberencarbonsäure; Δ^2 -Säure scheint die oben beschriebene Säure vom Schmp. 18° zu sein. Auch die beiden übrigen, theoretisch voranzusehenden Isomeren sind bekannt; das dritte dürfte die von Einhorn und Willstätter¹⁾ unter dem Namen $\Gamma\beta$ - Δ^2 -1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure beschriebene ölige Substanz sein, deren Amid bei 185° schmilzt. Dem vierten Isomeren sind wir bei der Reduction des Dihydrobromids der α -Isophenyllessigsäure mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte wahrscheinlich begegnet; das ölige, bromfreie, ungesättigte Product lieferte ein Amid vom Schmp. $90-92^{\circ}$; eine genaue Untersuchung hat die schlechte Ausbeute verhindert.

Ueberführung der α -Isophenyllessigsäure in Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure.

6 g krystallisierte Bromcycloheptencarbonsäure, dargestellt aus α -Isophenyllessigsäure²⁾, wurden in 60 ccm heisser Essigsäure gelöst, dann abgekühlt und allmählich 18 g Zinkstaub eingetragen. $\frac{1}{4}$ Stunde nach Beginn des Eintragens wird auf dem Wasserbad mit Rückflusskühler erhitzt, im Ganzen 4-5 Stunden. Man filtrirt heiss und giesst tropfenweise auf 360 g Eis und Eiswasser. Es scheidet sich eine

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 134.

²⁾ Diese Berichte 31, 2246.

ungesättigte, farblose, bromfreie, feste Säure aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus 15-procentigem Sprit bei 51–52° schmilzt; zur Identificirung mit Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure (Suberen-carbonsäure) aus Korksäure wurden gleiche Theile der beiden Substanzen gemengt. Der Schmelzpunkt lag nachher bei 51°. Die Körper sind also sicher identisch. Zur weiteren Charakteristik wurde aus der reinen Säure das Amid mittels Phosphorpentachlorid und Ammoniak nach Krafft und Stauffer¹⁾ hergestellt, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 126° schmolz, ein Schmelzpunkt, der sich bei weiterem einmaligem Umkrystallisiren aus 10-procentigem Sprit (erhalten centimeterlange, farblose Nadeln) nicht änderte und ebensowenig beim Mischen mit einem gleichen Theil Δ^1 -Cycloheptencarbonsäureamid aus Korksäure. Zur Verbrennung und zur Stickstoffbestimmung wurden aus zwei verschiedenen Darstellungen resultirende Substanzen verwendet:

0.0745 g Sbst.: 0.1889 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — 0.0763 g Sbst.: 7 cem N (17°, 750 mm).

C₈H₁₃ON. Ber. C 68.98, H 9.43, N 10.09.
Gef. » 69.15, » 9.55, » 10.56.

Aus der essigsäuren Mutterlange der krystallisirten Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure liess sich durch oftmaliges Ausschütteln mit Aether nach Zusatz von Ammoniumsulfat eine ölige Säure isoliren, die vom Eisessig im Vacuum über festem Aetzkali völlig befreit und dann nach Krafft-Stauffer in das Amid umgewandelt wurde. Der Versuch gelangte zweimal zur Durchführung. Im ersten Fall schmolz das Amid nach einmaligem Umkrystallisiren (aus Wasser) bei 132–134°, nach zweimaligem (aus 10-procentigem Sprit) bei 139–140°, nach dreimaligem (aus 10-procentigem Sprit) bei 145–147°. Im zweiten Fall schmolz der Körper nach einmaligem Umkrystallisiren unscharf bei 118–124°, nach zweimaligem bei 127–129°, nach dreimaligem bei 132–134°, nach viermaligem bei 136–138°. Wir halten daher die vorliegenden Producte für ein fast untrennbares Gemenge, enthaltend wahrscheinlich viel von dem isomeren Δ^2 -Cycloheptencarbonsäureamid, Schmp. 159°, und wenig Δ^1 -Cycloheptencarbonsäureamid, Schmp. 126°. Zur Prüfung dieser Ansicht haben wir etwas des dreimal umkrystallisirten Amids der ersten Darstellung (Schmp. 145–147°) gemengt mit gleichen Theilen des Δ^2 -Cycloheptencarbonsäureamids; der Schmelzpunkt des Gemenges lag auch bei 145–147°, was die obige Annahme sehr wahrscheinlich macht. Die Analyse, ausgeführt mit der dreimal umkrystallisirten Substanz der zweiten Darstellung, stimmte auf ein Gemenge der Isomeren C₈H₁₃ON.

¹⁾ Diese Berichte 15, 1728.

0.0715 g Subst.: 0.1803 g CO₂, 0.0620 g H₂O.

C₈H₁₃ON. Ber. C 68.98, H 9.43.

Gef. » 68.77, » 9.72.

Jedenfalls zeigen diese Untersuchungen, dass die Herausnahme des Broms aus der krystallisirten Bromcycloheptencarbonsäure von einer theilweisen Umlagerung begleitet ist, woran die geringere Beständigkeit der Siebenringderivate Schuld tragen dürfte.

Reduction der β -Isophenyllessigsäure.

6 g β -Isophenyllessigsäure wurden mit der äquivalenten Menge Natriumcarbonat und 450 ccm Wasser versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 4 Tagen 450 g Natriumamalgam (von 3 pCt.) eingetragen. Nach etwa einer Woche ist die Reaction beendet, man trennt vom Quecksilber, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt unter Ammoniumsulfatzusatz mit Aether aus. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibt mit guter Ausbeute eine ölige Säure, welche glatt ein Amid vom Schmp. 159^a liefert. Säure und Amid gehen beim Kochen mit alkoholischer oder wässriger Kalilauge leicht in Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure über, sodass die Ausgangssubstanz mit einiger Wahrscheinlichkeit als Δ^2 -Cycloheptencarbonsäure betrachtet werden darf. Derselben Säure sind wir schon einmal bei Behandlung des Dihydrobromids der α -Isophenyllessigsäure mit Natriumamalgam auf dem Wasserbad unter Kohlensäureeinleiten begegnet, nur war sie damals mit Isomeren gemengt, sodass lediglich eine kleine Menge des Amides (Schmp. 158–160°) gewonnen werden konnte¹⁾; dieser Schmelzpunkt änderte sich nicht beim Zumischen von Δ^2 -Cycloheptencarbonsäureamid. Der Körper ist ferner identisch mit der sog. *F* α - Δ^2 -1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure, die Einhorn und Willstätter²⁾ durch Reduction der *p*-Methylendihydrobenzoësäure vom Schmp. 32° (δ -Cycloheptatriëncarbonsäure) erhalten haben; alle Eigenschaften, Schmelz- und Siede-Punkt stimmen überein.

Die rohe Säure kann durch Destillation unter gewöhnlichem Druck gereinigt werden; Sdp. 250–253° bei 735 mm Bar.-Staud. Am reinsten wurde sie durch Verseifen ihres unkrystallisirten Amides durch verdünnte Schwefelsäure erhalten; das farblose Oel erstarrte sofort in der Kältemischung; die auf einem kalten Thonteller weiter gereinigte Säure schmolz bei 18–20°. Von alkalischem Permanganat wird sie sofort oxydirt, ebenso von Ferricyankalium in kochender Natronlauge (rascher als die zum Vergleich dienende Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure, genau wie Einhorn und Willstätter angeben). Sie addirt in Schwefelkohlenstofflösung, anfangs unter momentaner Entfärbung, Brom, das Product erstarrt im Vacuum, schmilzt aber niedrig

¹⁾ Diese Berichte 31, 2244.

²⁾ Ann. d. Chem. 280, 126.

und ist, wie Einhorn und Willstätter berichten, ziemlich beständig gegen Permanganat bei Anwesenheit von Soda. Das Calciumsalz der Δ^2 -Cycloheptencarbonsäure scheidet sich aus kochend gesättigter wässriger Lösung in farblosen, sternförmig gruppierten Nadeln aus und besass die von Einhorn und Willstätter beschriebene Zusammensetzung:

0.3007 g Sbst.: 0.0549 g H_2O (bei 130°). — 0.2980 g Sbst.: 0.0556 g H_2O (bei 180°). — 0.2434 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.0437 g CaO . — 0.2288 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.0399 g CaO .

$(C_8H_{11}O_2)_2Ca + 4H_2O$. Ber. H_2O 18.47. Gef. 18.26, 18.66.
 $(C_8H_{11}O_2)_2Ca$. » Ca 12.57. » 12.83, 12.46.

Δ^2 -Cycloheptencarbonsäureamid.

Zur weiteren Charakterisirung und zur Analyse wurde die Säure nach Krafft und Stauffer in das Amid übergeführt, welches, einmal aus Wasser und einmal aus Spirit von 10 pCt. umkrystallisirt, rein war und den Schmelzpunkt 159° zeigte. Einhorn und Willstätter haben 158° und 160° gefunden.

0.1174 g Sbst.: 0.2965 g CO_2 , 0.0964 g H_2O . — 0.1481 g Sbst.: 0.3743 g CO_2 , 0.1270 g H_2O . — 0.1172 g Sbst.: 10.7 ccm N (18° , 757 mm). — 0.1120 g Sbst.: 10.0 ccm N (18° , 751 mm).

$C_8H_{13}ON$. Ber. C 68.98, H 9.48, N 10.09.
 Gef. » 68.88, 68.91, » 9.20, 9.61, » 10.56, 10.25.

Umlagerung in Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure.

Kocht man die ölige Δ^2 -Cycloheptencarbonsäure oder ihr Amid 6 Stdn. unter Rückfluss auf dem Wasserbad mit alkoholischer Kalilauge (25-proc.), verjagt hernach den Alkohol und trägt die wässrige Lösung in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure ein, so scheidet sich mit vorzüglicher Ausbeute eine krystallinische Säure aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus 30-procent. Spirit bei $46-47^\circ$ schmilzt. Zur weiteren Reinigung wird sie in das Amid übergeführt, vom Schmp. $125-126^\circ$, der sich bei sechsmaligem Umkrystallisiren aus 10-procent. Spirit nicht änderte und ebensowenig auf Zuzumengen der gleichen Quantität Δ^1 -Cycloheptencarbonsäureamid aus Korksäure. Der Körper ist also identisch mit letzterer Verbindung. Einhorn und Willstätter¹⁾ haben ebenfalls das Δ^2 -Cycloheptencarbonsäureamid (Schmp. 159°) umgelagert durch Kochen mit alkoholischem Kali in eine Säure vom Schmp. 48° , nur finden sie den Schmelzpunkt des zugehörigen Amides zu 134° ; darüber siehe weiter unten. Unser hier erhaltenes Amid vom Schmp. 126° ergab bei der Analyse die erwarteten Zahlen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 132.

0.0939 g Sbst.: 0.2366 g CO₂, 0.0618 g H₂O. — 0.0786 g Sbst.: 7.0 ccm N (15°, 761 mm).

C₈H₁₃ON. Ber. C 68.98, H 9.43, N 10.09.
Gef. » 68.72, » 9.77, » 10.50.

Bromcycloheptencarbonsäure und Brom.

Durch Eintropfen von 1 Mol.-Gew. Brom in die Eisessiglösung der Säure, wobei anfangs Entfärbung, aber keine Erwärmung oder Bromwasserstoffentwicklung auftritt, erhält man direct oder beim Anreiben des öligen Rückstandes mit Ameisensäure Krystalle, die, mehrmals aus kochender Ameisensäure umkrystallisirt, bei 161–162° schmelzen, nach der Analyse drei Bromatome aufweisen und in Soda gelöst gegen Permanganat beständig sind. Der Körper ist demnach als eine Tribromcycloheptencarbonsäure zu betrachten. Da der Schmelzpunkt so nahe dem Schmelzpunkt des Dihydrobromids der α -Isophenyllessigsäure (164°) liegt, so haben wir gleiche Theile beider Stoffe gemengt; der Schmelzpunkt wurde dadurch in der erwarteten Weise erniedrigt; beobachtet wurde bei 140° Beginn des Erweichens, bei 146° fast völliges, bei 152° vollständiges Schmelzen. Eine Brombestimmung in dem Tribromproduct ergab:

0.1519 g Sbst.: 0.2254 g AgBr.

C₈H₁₁O₂Br₃. Ber. Br 63.29. Gef. Br 63.15.

Anhang: E. Buchner, Entgegnung an R. Willstätter.

Bezüglich des Schmelzpunktes des Δ^1 -Cycloheptencarbonsäureamids 126° (im Vacuum getrocknet) bestehen Differenzen mit Hrn. Richard Willstätter, welcher denselben zu 134–135° bestimmt hat. In seiner letzten Mittheilung¹⁾ glaubt Hr. Willstätter den Unterschied durch eine Verunreinigung des einen Präparates erklären zu sollen. Er sucht jene Annahme wahrscheinlich zu machen durch den Hinweis auf das von mir beschriebene Cycloheptencarbonsäureamid, für welches ich nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmp. 187–189° gefunden habe, obwohl die reine Substanz bei 193–195° schmilzt. Die Heranziehung dieses Beispiels ist vollkommen verfehlt; im einen Fall handelt es sich um Darstellung eines Amides aus reiner, krystallisirter Säure, der Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure, im anderen Fall um Darstellung aus einem öligen Rohproduct, aus welchem zuerst noch ein beigemengter, lactonsäureähnlicher Körper durch Anskrystallisiren möglichst entfernt werden musste; Hr. Willstätter scheint die Angaben darüber²⁾ nicht gelesen zu haben.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1638.

²⁾ Diese Berichte 31, 2244.

Der Schmelzpunkt meines Δ^1 -Cycloheptencarbonensäureamides, hergestellt mittels reiner, mehrfach umkrystallisirter Säure (Schmp. 51—53°) aus Korksäure, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Ammoniakwasser, änderte sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus 10-proc. Sprit bei weiterem, dreimaligem Umkrystallisiren nicht mehr¹⁾. Das bei der Reaction entstehende Chlorammonium und Spuren von Nitril sind leicht durch einmaliges Krystallisiren zu entfernen; theilweise Umlagerungen in Isomere treten bei jenem vortrefflichen Verfahren zur Amiddarstellung nicht ein. Trotzdem befindet Hr. Willstätter viermaliges Umkrystallisiren seines auf gleiche Weise bereiteten Amides nothwendig²⁾, was nur durch die Annahme erklärlich wird, dass ihm für die Ueberführung in Amid niemals reine Δ^1 -Cycloheptencarbonensäure (seine Präparate schmolzen bei 48°, 47—50°, 45—49°, 49—51°) zur Verfügung stand. Wie oben bei der Reduction der Bromcycloheptencarbonensäure gezeigt wurde, treten bei Carbonsäuren des Kohlenstoffsiebenringes leicht anormale Reactionen auf; die Mutterlaugen sind also nur mit grösster Vorsicht zu verarbeiten, da sie häufig Gemenge von Isomeren enthalten werden. So gute Dienste die Amide zur Charakterisirung der einzelnen Säuren leisten, so ungeeignet sind sie zur Trennung von Isomeren, wohl in Folge ihrer geringen Löslichkeit.

Ausser dem früher beschriebenen Wege, welcher von Korksäure über Suberon und die durch Krystallisiren gereinigte Suberylglykolsäure zu Δ^1 -Cycloheptencarbonensäure führt, sind oben noch zwei Bildungsweisen für diesen Körper beschrieben. Eine vierte Methode geht aus von der gut krystallisirten Dibromcycloheptencarbonensäure³⁾, dem Bromadditionsproduct der Δ^1 -Cycloheptencarbonensäure, welche beim Kochen mit Natronlauge beide benachbarte Bromatome wieder abspaltet unter Regenerirung der Δ^1 -Cycloheptencarbonensäure (Schmp. beobachtet 49—50°)⁴⁾. In allen Fällen wurde das Amid bereitet und der Schmelzpunkt zu 126° gefunden; jedesmal wurde das Amid mit dem aus Korksäure erhaltenen Cycloheptencarbonamid zu gleichen Theilen gemengt, wobei keine Veränderung des Schmelzpunktes constatirt werden konnte; für die Richtigkeit dieser Versuche kann ich persönlich einstehen.

Zur Erklärung der abweichenden Schmelzpunktsangabe des Hrn. Willstätter blieb immer noch die Möglichkeit, dass die von ihm untersuchte Säure eine andere Stellung der Doppelbindung oder eine

¹⁾ Diese Berichte 32, 706.

²⁾ Diese Berichte 31, 2506.

³⁾ Buchner und Jacobi, diese Berichte 31, 2008.

⁴⁾ Die frühere Annahme, diese Berichte 31, 2243, dass hierbei unter Abspaltung von zwei Molekülen Bromwasserstoff eine Cycloheptadiëncarbonensäure entstehe, ist hierdurch widerlegt.

andere Configuration besitzt. Aber auch dies lässt sich nunmehr ausschliessen. Zunächst wurde das Calciumsalz der Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure aus Korksäure verglichen mit den genauen Angaben von Einhorn und Willstätter¹⁾ über das Calciumsalz der sog. Δ^1 -1.4-Aethylcyclopentencarbonsäure: es ergab sich vollständige Uebereinstimmung, was die Löslichkeitsverhältnisse und die Zusammensetzung betrifft. Das Salz ist in Wasser ziemlich löslich, in heissem nicht leichter als in kaltem und besitzt vier Moleküle Krystallwasser:

0.2920 g Sbst.: 0.0544 g H₂O (bei 120°). — 0.1927 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0347 g Ca O. — 0.2281 g Sbst (bei 120° getrocknet): 0.0409 g Ca O.

(C₈H₁₁O₉)₂Ca + 4H₂O. Ber. H₂O 18.47. Gef. 18.63.

(C₈H₁₁O₉)₂Ca. Ber. Ca 12.57. Gef. Ca 12.86, 12.81.

Die volle Identität meiner Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure mit der Säure von Einhorn und Willstätter ergibt sich aber mit Sicherheit daraus, dass die eine meiner Methoden zur Darstellung der Säure zusammenfällt mit einem von jenen Forschern betretenen Weg: Durch Kochen des Δ^3 -Cycloheptencarbonsäureamids, Schmp. 159°, mit alkoholischem Kali entsteht sowohl nach Einhorn und Willstätter²⁾ wie nach meinen Beobachtungen (siehe S. 688) die Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure.

Die Schmelzpunktsangabe des Hrn. Willstätter ist demnach unrichtig; der Schmp. 134° kommt dem Δ^1 -Cycloheptencarbonsäureamid nicht zu und wahrscheinlich keinem Isomeren. Es ist leicht, ein Amid vom Schmp. 134° oder einem ähnlichen und von der procentischen Zusammensetzung der Δ^1 -Säure zu erhalten, sobald man unreine Säuren oder Mutterlaugen verarbeitet; es handelt sich aber dann nicht um einen einheitlichen Körper, sondern um Gemenge, wie dies oben bei Aufarbeitung der Mutterlange von der Reduction der Bromcycloheptencarbonsäure gezeigt wurde.

Da diese Angelegenheit für mich nunmehr völlig klar gelegt ist, werde ich auf etwaige weitere Aeusserungen des Hrn. Willstätter zu dieser Frage nicht mehr zurückkommen. Die falsche Schmelzpunktsangabe desselben hat grosse Arbeit verursacht, und sie allein hat verhindert, die Abbauproducte des Cocains schon im Februar 1898 mit aller Sicherheit als Cycloheptenderivate zu erkennen³⁾, drei Monate vor der ersten Mittheilung des Hrn. Willstätter⁴⁾.

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 139. ²⁾ Ann. d. Chem. 280, 132.

³⁾ Vergl. dazu: Buchner und Jacobi, diese Berichte 31, 400.

⁴⁾ Ebenda 31, 1534.

110. C. Willgerodt und Peter Schlösser: Ueber α -Naphtyljodidchlorid, α -Jodosonaphtalin, α_1 - α_1 -Dijod- α_2 - α_2 -dinaphtyl, α -Naphtyl-phenyljodiniumhydroxyd und Derivate derselben.

(Eingegangen am 14. Februar)

Als Ausgangsmaterial aller in der Ueberschrift angedeuteten Verbindungen diente das nach Noelting's¹⁾ Vorgange aus dem α -Naphtylamin über das schwefelsaure Diazonaphtalin gewonnene α -Jodnaphtalin. — Dasselbe repräsentirte, nachdem die ätherische Lösung des schwarzen Rohöls mit Natronlauge gründlich gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdampfen des Aethers über einigen Stückchen Aetznatron destillirt worden war, ein nur noch schwach gelb gefärbtes Oel vom Sdp. 305° und vom spec. Gewicht 1.7844 bei 15°.

1. α -Naphtyljodidchlorid²⁾ und einige seiner Zersetzungsproducte.

a) α -Naphtyljodidchlorid, $C_{10}H_7JCl_2$.

Das α -Naphtyljodidchlorid wurde in grösseren Mengen dadurch dargestellt, dass das α -Jodnaphtalin in Eisessig gelöst und, unter Kühlung mit Eiswasser, chlorirt wurde; aus der Eisessiglösung ist es darauf durch Zusatz von Ligroin auszufällen. Schön ausgebildete, 2—3 mm lange Nadeln von α -Naphtyljodidchlorid erhält man, wenn man das α -Jodnaphtalin in Aether löst und unter Umrühren mit Chlor behandelt. Leitet man indessen nicht gleichzeitig auch Kohlensäure über die ätherische Flüssigkeit, so werden die Krystalle in Folge der Entflammung des Aethers leicht schmutzig. — Als Salz des α -Jodosonaphtalins erhält man das α -Naphtyljodidchlorid, auch wenn man die Jodosobase mit verdünnter Salzsäure behandelt.

Das α -Naphtyljodidchlorid besitzt eine eigelbe Farbe, es ist in Ligroin unlöslich, schwer löslich in Aether, Eisessig und Chloroform. Die auf die eine oder andere Weise dargestellten Präparate sind sehr unbeständig: in Chloroform zersetzen sie sich von den gedachten Lösungsmitteln am schnellsten; das in Eisessig dargestellte Product zerfällt nach 10—15 Minuten; die aus ätherischer Lösung gewonnenen Krystalle halten sich ca. 40—50 Minuten und das aus α -Jodosonaphtalin mit Salzsäure dargestellte Präparat zerfällt nach ungefähr 20 Stunden. Es ist somit begreiflich, dass die Zersetzungspunkte bei 34°, 49° und 56° gefunden wurden. Bei der titrimetrischen Chlorbestimmung dieses Jodidchlorids wurden statt 21.84 pCt. nur 4.81 und 4.93 pCt. Chlor gefunden.

¹⁾ Diese Berichte 19, 135.

²⁾ Diese Berichte 27, 591.

b) Zersetzungsproducte des α -Naphthyljodidchlorids.

Lässt man α -Naphthyljodidchlorid an der Luft oder auch in geschlossenen Gefässen stehen, so beginnt die Zersetzung bald von einem Punkte aus und setzt sich schnell durch die ganze Masse hindurch fort; unter starkem Rauschen entwickelt sich dabei Chlorwasserstoffgas, überdies wird Jod ausgeschieden, wodurch das entstehende Oel dunkelviolett gefärbt wird; freies Chlor dagegen war nicht wahrzunehmen. — Geht die Zersetzung des Jodidchlorids in Chloroform vor sich, so beobachtet man ähnliche Erscheinungen: das Chloroform wird auch von dem frei werdenden Jod violett gefärbt.

Aus diesen Beobachtungen ist schon von vorn herein zu schliessen, dass das Chlor des Jodidchlorids nicht nur Wasserstoff, sondern zum Theil auch das Jod der Verbindung zu substituiren vermag, und dass somit bei der Zersetzung höchst wahrscheinlich Chlorjodnaphthalin und Chlornaphthalin entstehen werden. Ueberdies mussten die Zersetzungsproducte des α -Naphthyljodidchlorids auch auf Chloradditionsproducte geprüft werden, da der Eine von uns schon früher darauf hingewiesen hatte, dass das an das Jod gelagerte Chlor sehr wahrscheinlich an aromatische Kerne addirt werden könne.

1. α -Chlornaphthalintetrachlorid, $C_{10}H_7Cl_4$.

Lässt man die Zersetzungsproducte des α -Naphthyljodidchlorids ca. 6 Wochen stehen, so setzen sich am Boden des Gefässes geringe Mengen violett gefärbter Kryställchen ab; werden dieselben aus Benzol umkrystallisirt, so erscheinen sie weiss und rein und zeigen einen Schmelzpunkt von 131° ; sie repräsentiren das α -Chlornaphthalintetrachlorid, das in der That den Schmp. 131° besitzt. Weitere Beweise dafür, dass diese Krystalle das Additionsproduct sind, sind ihr Geruch und die Abspaltung von Chlor bei der Behandlung mit Natronlauge. Jod ist in dem Präparat nicht enthalten. Bei einer Chlorbestimmung wurden 58.08 pCt. Chlor gefunden, 58.29 pCt. sind für die Verbindung $C_{10}H_7Cl_4$ berechnet. — Es ist somit bewiesen, dass Jodidchloride Chlor an den aromatischen Kern addiren können.

2. α_1 -Jod- α_2 -chlornaphthalin, $C_{10}H_6JCl$.

In grösserer Menge als das soeben beschriebene Additionsproduct entsteht bei der Zersetzung des α -Naphthyljodidchlorids das α_1 -Jod- α_2 -chlornaphthalin und zwar unzweifelhaft — wie alle aus den Jodidchloriden entstehenden Chlorjodsubstitutionsproducte — aus dem Grunde, weil das durch das Chlor ausgeschiedene Jod sofort Chlorüberträger wird. Das entstandene Chlorjodnaphthalin wurde dadurch rein erhalten, dass die Flüssigkeit von den Krystallen des α -Chlornaphthalin-

tetrachlorids abgesogen, in Aether gelöst und durch Waschen mit Natronlauge und Natriumthiosulfat gewaschen wurde. Durch diese Operation wird die Lösung fast farblos, weil durch dieselbe das freie Jod entfernt wird. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium wurde dieselbe fractionirt destillirt, wobei das Thermometer nach Verjagung des Aethers rapid auf weit über 300° stieg. Das so hoch destillirende, nur schwach gelb gefärbte Oel ist das α_1 -Jod- α_2 -chlornaphtalin; denn bei der Chlor- und Jod-Bestimmung wurden folgende Resultate erhalten:

$C_{10}H_6JCl$. Ber. Cl 12.19, J 43.61.

Gef. » 12.30, » 44.02.

Die Stellung des Chlors zum Jod ergibt sich aus den Resultaten analoger Forschungen. Während das α -Jodnaphtalin sich beim Aufbewahren leicht braun färbt, behält das Chlorjodnaphtalin seine gelbliche Farbe bei; es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und löst sich in Aether, Chloroform, Ligroin, Benzol und Eisessig etc. Die Lösung in Eisessig zeigt eine prachtvolle Fluorescenz; leitet man in dieselbe Chlor ein, so fällt ein gelbes, krystallinisches α_2 -Chlor- α_1 -naphtyljodidchlorid aus, das sich nach seiner Darstellung schnell unter Abscheidung von Salzsäure und Jod zersetzt. — Beim Titriren dieses Jodidchlorids wurden statt 19.75 pCt. nur 1.83 pCt. Chlor gefunden. — In Ligroin, Eisessig und Chloroform ist vorstehendes Jodidchlorid sehr schwer, in Aether dagegen sehr leicht löslich. — Verreibt man das α_2 -Chlor- α_1 -naphtyljodidchlorid mit Natronlauge, so geht es rasch in das α_1 -Jodoso- α_2 -chlornaphtalin über, das sich gut trocknen und längere Zeit aufbewahren lässt. Wird diese Jodbase in Eisessig gelöst, so entsteht sicherlich das Acetat; dasselbe zerfällt aber beim Abdampfen des Lösungsmittels und es bleibt dabei nur ein gelbes Oel, sehr wahrscheinlich das Chlorjodnaphtalin, zurück.

II. α -Jodosonaphtalin und Abkömmlinge desselben.

a) α -Jodosonaphtalin, $C_{10}H_7JO$.

Das α -Jodosonaphtalin ist bereits im Jahre 1894 von dem Einen von uns dargestellt und beschrieben worden¹⁾. Hier sei darüber nur erwähnt, dass es uns auch jetzt noch nicht gelungen ist, dasselbe rein zu erhalten. Bei der Sauerstoffbestimmung durch Titration wurden sogar dieses Mal 2.11—2.49 pCt. Sauerstoff zu wenig gefunden. In Ligroin ist die Base unlöslich.

b) Salze des α -Jodosonaphtalins.

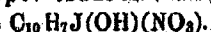
1. Essigsäures α -Jodosonaphtalin, $C_{10}H_7J(C_2H_3O_2)_2$.

Löst man α -Jodosonaphtalin in Eisessig auf und engt die Lösung ein, so scheiden sich dabei rosettenförmig an einander gelagerte Kry-

¹⁾ Diese Berichte 27, 592.

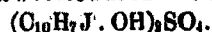
stalle ab, die durch öfteres Waschen mit Aether, Umkrystallisiren aus Eisessig und nochmaliges Waschen mit Aether sehr rein erhalten werden. Ebenso rein erhält man das Acetat, wenn man das α -Jodosulfat in Eisessig in der Kälte löst und diese Lösung mit viel Wasser versetzt; es scheidet sich dann allmählich in weissen Kryställchen ab, die durch ein- oder zweimaliges Waschen mit Aether völlig rein erhalten werden. — Beim Titriren dieses Salzes wurden 4.22 pCt. und 4.25 pCt. statt 4.27 pCt. Sauerstoff gefunden. Das α -Naphtyljodacetat bildet weisse, kurze Nadeln, deren Zersetzungspunkt bei 192° (corr.) liegt. Es ist löslich in Eisessig, Chloroform und heissem Benzol, unlöslich dagegen in Aether; von Wasser wird es zersetzt; auf Alkohol wirkt es oxydirend ein. — Das essigsäure α -Jodosonaphthalin ist recht beständig; es hält sich mehrere Monate; dann aber zersetzt es sich nach und nach, nimmt eine bräunliche Färbung an und riecht stark nach Essigsäure.

2. Basisch salpetersaures α -Jodosonaphthalin,



Dieses Salz lässt sich dadurch darstellen, dass man α -Jodosonaphthalin einige Stunden mit verdünnter Salpetersäure verreibt. Das entstandene Salz wird darauf mit Wasser gewaschen, auf gebranntem Thon getrocknet und mit Aether ausgezogen; man erhält so ein hellgelbes Product, das keinen constanten Zersetzungspunkt zeigt: Derselbe lag bei 53, 63, 86 und 94°. Das einzige Mittel, in welchem sich das Nitrat unzersetzt auflösen lässt, ist Chloroform. Lässt man das Lösungsmittel schnell verdunsten, so scheidet sich aus der Lösung das Salz in feinen Nadelchen aus, die sich bei 94° zersetzen; in Aether ist es unlöslich. Beim Titriren des Nitrats wurden 4.80 pCt. Sauerstoff gefunden, und es berechnet sich der active, an Jod gebundene Sauerstoff auf 4.80 pCt. Einen endgültigen Beweis für die Richtigkeit der gegebenen Formel musste die Stickstoffbestimmung ergeben. Der Stickstoffgehalt beträgt für das Neutralsalz, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{J}(\text{NO}_2)_2$, 7.43 pCt., für das basische Salz, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{J}(\text{OH})(\text{NO}_2)$, 4.20 pCt. N; gefunden wurden 4.64 pCt. N. Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, dass das basische salpetersaure α -Jodosonaphthalin analysirt worden ist. Lässt man dasselbe liegen, so zersetzt es sich binnen zwei Tagen; die dabei entwickelten Gase riechen stark nach den Oxyden des Stickstoffs.

3. Basisch schwefelsaures α -Jodosonaphthalin,



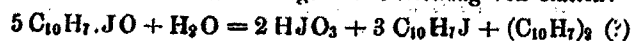
Dieses Salz, das später durch Umsetzung zu einer hochinteressanten Verbindung führte, wird dadurch erhalten; dass α -Jodosonaphthalin mit verdünnter Schwefelsäure verrieben und damit einen

Tag in Berührung belassen wird. Bei solcher Behandlung färbt sich das α -Jodosonaphthalin zuerst lichtgelb und behält diese Farbe längere Zeit; nach ungefähr 8 Stunden aber geht dieselbe in ein unansehnliches, schmutziges Gelborange über. Wäscht man dieses Product gründlich mit Wasser und dann weiter mit Aether aus, so erhält man ein ziemlich reines Salz, das jedoch auch keinen constanten Zersetzungspunkt besitzt: derselbe lag bei 57°, 67° und 81°. Von warmem Wasser wird das Sulfat zersetzt und von Alkohol, wie alle Jodososalze, reducirt; in Aether und Chloroform ist es unlöslich.

Bei der Bestimmung des activen Sauerstoffs durch Titriren wurden 4.99 pCt. statt 5.01 pCt. Sauerstoff gefunden. Entscheidend für die Annahme der obigen basischen Hydroxylformel war die gravimetrische Schwefelsäurebestimmung; bei Ausführung derselben wurden 14.77 pCt. statt 15.17 pCt. SO_3 gefunden. — Das basische Salz kann auch durch tagelange Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure nicht in das Neutralsalz übergeführt werden. — Das basische α -Naphtyljodososulfat ist sehr unbeständig: in einem verschlossenen Röhrchen aufbewahrt, explodirte es nach 15 Minuten mit lautem Knall; auch offen an der Luft stehend, explodirte das Präparat sehr bald, und die dabei entwickelten Gase rochen nach α -Jodnaphthalin und Jod.

c) Umsetzung des α -Jodosonaphthalins in Gegenwart von Wasser.

Behandelt man α -Jodosonaphthalin mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur oder mit heissem Wasser und Wasserdampf, so bildet sich in allen Fällen freie Jodsäure, wodurch die Flüssigkeit eine stark saure Reaction annimmt.¹⁾ Uebrigens entsteht bei dieser Umsetzung mit Sicherheit α -Jodnaphthalin und höchst wahrscheinlich auch ein Kohlenwasserstoff, denn der deutliche Geruch nach Kohlenwasserstoff bei dieser Reaction ist nicht zu verkennen; niemals aber konnten nach derselben Di- α -naphtyljodiniumjodid und α -Jodonaphthalin nachgewiesen werden; Letzteres war nach keiner der bis jetzt bekannt gewordenen Darstellungsmethoden der Jodverbindungen zu gewinnen. Es ist dies wohl ein Beweis dafür, dass es überhaupt nicht entsteht, oder doch dafür, dass es ausserordentlich zerfallfähig ist und somit die Jodgruppe aus demselben leicht abgespalten werden kann. — Höchst wahrscheinlich geht die Umsetzung des α -Jodosonaphthalins in Gegenwart von Wasser nach folgender Gleichung von statten:



¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 49, 483.

III. Umsetzung des basisch-schwefelsauren α -Jodosonaphtalins durch Erwärmen in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln und des α -Jodosonaphtalins bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln. Darstellung des α_1 - α_2 -Dijod- α_2 - α_2 -dinaphtyls und einiger Derivate desselben.

1. α_1 - α_1 -Dijod- α_2 - α_2 -dinaphtyl, $\text{JH}_6\text{C}_{10} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{J}$.

Erwärmt man basisch-schwefelsaures α -Jodosonaphtalin mit wenig Eisessig auf ca. 37° , so beginnt dasselbe sich an einer Stelle heftig zu zersetzen, und die immer stärker werdende Reaction ergreift bald die ganze Masse, wobei ein eigenthümliches Rauschen bemerkbar wird; die Temperatur erhöht sich bei diesem Prozesse rasch bis 80° , und über die Flüssigkeit, die dunkelbraun gefärbt wird, lagert sich ein dicker, weisser Nebel. Filtrirt man nach Beendigung der Reaction das Gelöste von dem festen Rückstande ab, so scheiden sich nach dem Einengen des Filtrats glänzende Schüppchen aus, die aus Jodkalium kein Jod mehr frei machen. Ebenso verhält sich der Rückstand, der, wenn er mit Aether gewaschen und aus Chloroform umkrystallisirt wurde, ebenfalls glänzende, wenn auch gelbliche Schüppchen liefert. — Da das erhaltene neue Product nicht auf Jodkalium einwirkt, so konnte in demselben kein essigsaures Jodosonaphtalin vorliegen; es war somit die Annahme berechtigt, dass die Essigsäure den beschriebenen Gang der Reaction nicht bestimmt, dass letzterer vielmehr durch eine bestimmte Temperatur bedingt werde. Diese Ansicht wurde durch folgende Versuche bestätigt: Kocht man basisch-schwefelsaures α -Jodosonaphtalin unter stetem Umrühren mit Aether, so tritt keine Zersetzung desselben ein, da beim Sieden des Aethers eine Temperatur von 37° nicht erreicht wird; kocht man aber das Salz mit Chloroform, so gewahrt man dieselbe Reaction wie beim Erwärmen mit Eisessig: auch hier entwickelt sich das Gas vom erstickenden Geruch, und aus dem Chloroform werden Schüppchen erhalten, die nach dem Reinigen denselben Schmp., 238.6° (corr.), zeigen, wie das aus Eisessig erhaltene Product. Identisch mit dieser Substanz sind auch diejenigen Krystalle, die bei längerem Stehen unreines Jodosulfat durchsetzen. — Bei der qualitativen Analyse wurden Kohlenstoff, Wasserstoff und Jod, aber kein Schwefel gefunden. Die quantitative Jodbestimmung lieferte 50,05 pCt. Jod, ein Jodgehalt, der auf die Monojodnaphtaline, auf α -Dinaphtyljodiniumjodid, $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{J}\cdot\text{J}$ und auf Dijodnaphtyl hindeutet. — Jodnaphtaline waren von vornherein wegen der abweichenden physikalischen Eigenschaften ausgeschlossen, und Dinaphtyljodiniumjodid konnte aus dem Grunde nicht in Betracht kommen, weil das erhaltene Product, mit feuchtem Silberoxyd behandelt, keine Jodiniumbase lieferte. — Um nun die Natur des neuen Jodkörpers festzustellen, wurden Versuche angestellt, den ihm zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff aufzufinden, d. h. das Jod

desselben durch Wasserstoff zu ersetzen. — Zu diesem Zwecke wurde die Jodverbindung ungefähr 10 Stunden am Rückflusskühler mit Natriumamalgam und absolutem Alkohol gekocht und das Filtrat mit viel Wasser versetzt. Das dadurch gefällte Pulver wurde aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch ca. 0.5 mm grosse, weisse, rhombische Blättchen erhalten wurden, die bei 158.5° (corr. bei 160.5°) schmelzen, ohne sich zu zersetzen. Jod enthält diese Verbindung nicht mehr, und eine damit ausgeführte Elementaranalyse lieferte 94.37 pCt. Kohlenstoff und 5.84 pCt. Wasserstoff, Werthe, die dem Dinaphtyl, $C_{20}H_{14}$, entsprechen, denn dieses enthält 94.48 pCt. C und 5.51 pCt. H. Auch die Eigenschaften des von uns aus dem Dijodid durch Reduction gewonnenen Kohlenwasserstoffs stimmen genau überein mit dem bereits bekannten α, α -Dinaphtyl: derselbe löst sich leicht in heissem, schwieriger in kaltem Alkohol; noch leichter löst er sich in Aether, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Benzol. Nur der Schmelzpunkt liegt bei unserer, sehr reinen Substanz 3° höher als der von anderen Forschern für das α, α -Dinaphtyl¹⁾ angegebene.

Auf Grund vorstehender Resultate kann nicht daran gezweifelt werden, dass durch die oben beschriebene Umsetzung des basisch schwefelsauren α -Jodosonaphtalins α_1 - α_1 -Dijod- α_2 - α_2 -dinaphtyl entsteht, denn nur aus diesem kann α, α -Dinaphtyl durch Reduction hervorgehen. — Die Zersetzung des schwefelsauren Salzes dürfte folgendermassen verlaufen: Die mit dem Jod verknüpften Hydroxylgruppen vereinigen sich mit den zu ihnen in Parastellung gelagerten Wasserstoffatomen zu Wasser, überdies spaltet sich der Schwefelsäurerest SO_4 ab und veranlasst das Auftreten der weissen Dämpfe, indem er in Sauerstoff und Schwefelsäureanhydrid zerfällt, das sich sofort mit dem entstehenden Wasser zu Schwefelsäure vereinigt. — Um den freien Sauerstoff nachzuweisen, wurde das sich im Chloroform entwickelnde Gas, nachdem angenommen werden konnte, dass die Luft aus dem Apparate verdrängt worden sei, in einem Cylinder über concentrirter Natronlauge aufgefangen; leider wurden davon nur noch einige Bläschen erhalten, mit denen ein glimmender Spahn nicht mehr zum Entflammen gebracht werden konnte. In der Natronlauge, in welche das Gas eingeleitet worden war, war eine grosse Menge des gebildeten Natriumsulfats nachzuweisen. — Vorstehende Betrachtungen führten nun weiter zu Versuchen, in denen das α -Jodosonaphtalin direct mit wasserentziehenden Mitteln behandelt wurde.

Trägt man α -Jodosonaphtalin in kleinen Portionen in durch Eiswasser gekühlte concentrirte Schwefelsäure ein, so tritt eine heftige,

¹⁾ Ann. d. Chem. 144, 77; diese Berichte 10, 1272, 1603; 15, 2170, 17, 8020; Journ. Chem. Soc. 35, 225.

mit Zischen verbundene Reaction ein, wobei deutlich das Auftreten eines dicken, weissen Rauches wahrgenommen wird. In einem Falle wurden an den Wandungen des Gefässes grosse, farblose Krystalle (? SO_2) in grosser Menge gebildet, die jedoch nach kurzer Zeit wieder verschwanden.

Nach Beendigung der Reaction wurde die dunkelbraune, aber klare Lösung unter Köhlen mit Wasser versetzt; es schieden sich dabei in grösserer Menge braune Flocken und ein braunes schmieriges Harz ab. Nach dem Trocknen wurden diese Ausscheidungen mit Aether gewaschen, der zurückgebildetes α -Jodnaphtalin vorzüglich aufnahm. Das nach dem Waschen mit Aether hinterbleibende dunkelbraune Pulver wurde in Chloroform gelöst; aus demselben schieden sich beim Verdunsten glänzende Schüppchen aus, die durch Reinigen mit Aether rein weiss erhalten wurden und alsdann bei 238.6° (corr.) schmolzen. Diese Krystalle erwiesen sich als vollkommen identisch mit dem Zersetzungsproduct des basisch schwefelsauren α -Jodosonaphtalins: sie waren α_1 - α_1 -Dijod- α_2 - α_2 -dinaphtyl. — Wie concentrirte Schwefelsäure, kann man auch andere wasserentziehende Mittel verwenden; so gelingt z. B. die Reaction sehr gut, wenn man als solches Phosphorperoxyd verwendet; in diesem Falle verläuft die Umeetzung sehr heftig.

Bekanntlich haben Victor Meyer und seine Schüler¹⁾ dadurch, dass sie Jodosverbindungen in concentrirte Schwefelsäure eintrugen, die schwefelsauren Salze von jodsubstituirten Jodiniumbasen und harzige Nebenproducte erhalten, die sich ausschieden, sobald das Reactionsgemisch mit Wasser verdünnt wurde. Von keinem der gedachten Forscher wurden die erhaltenen Harze genauer untersucht. Nach der von uns festgestellten Thatsache kann es kaum einem Zweifel unterliegen, dass die Harze, die sich bei der Behandlung der Jodosverbindungen mit concentrirter Schwefelsäure bilden, Dijodproducte sind, die eine analoge Zusammensetzung wie unser α_1 - α_1 -Dijod- α_2 - α_2 -dinaphtyl haben.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch wir neben obigem Dijodid, wie es scheint, geringe Mengen des schwefelsauren α -Jodnaphtyl-naphtyljodiniumhydroxyds erhalten haben, da das von dem Harz getrennte Filtrat mit Jodkaliumlösung einen erkennbaren Niederschlag gab. Auch vom α_1 - α_1 -Dijod- α_2 - α_2 -dinaphtyl wurden nur geringe Ausbeuten erhalten.

2. α_1 - α_1 -Dinaphtylen- α_2 - α_2 -dijodid-dichlorid, $(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2\text{J}(\text{JCl}_2)$.

Da sich von einem aromatischen Dijodid 2 Jodidchloride zu bilden vermögen, so hat man die Chlorzufuhr selbstverständlich zu be-

¹⁾ Diese Berichte 27, 426; Heilbronner, Inaug.-Diss. Heidelberg 1896; Mac Crae, Inaug.-Diss. Heidelberg 1895; Benedict, Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.

schränken, wenn man das Dichlorid gewinnen will. Es wurde deshalb in diesem Falle das Dijodnaphtyl in wenig Chloroform gelöst und nicht zu lange Zeit Chlor, das mit Begier absorbiert wird, eingeleitet. Sobald zu viel Chlor gegeben wird, fällt das Tetrachlorid aus, von dem abzufiltrieren ist. Versetzt man dann die Chloroformlösung, resp. das Filtrat reichlich mit Ligroin, so fällt das entstandene Dinaphtyldijodid-dichlorid als amorphes Pulver von hellgelber Farbe aus; dasselbe wird abfiltriert und auf dem Filter mit Ligroin ausgewaschen. Wie aus der Analyse zu ersehen ist, wird das Präparat auf diesem Wege sehr rein erhalten: beim Filtrieren wurden 12.36 pCt. statt 12.30 pCt. Chlor gefunden. Einen constanten Zersetzungspunkt besitzt die Verbindung nicht; sie beginnt meistens bei 130° weis zu werden und zersetzt sich dann vollständig bei 188–190°.

3. α_1 - α_1 -Dinaphylen- α_2 - α_2 -dijodid-tetrachlorid, $(C_{10}H_8 \cdot JCl_2)_2$.

Um zu dieser Substanz zu gelangen, leitet man in die Chloroformlösung des Dijodids so lange Chlor ein, bis keine Ausfällung mehr stattfindet. Darauf versetzt man das ganze Reaktionsgemisch mit Ligroin und wäscht damit das ausgefallene Product auf dem Filter aus. — Hat man zu viel Chloroform zur Auflösung des Ausgangsmaterials verwendet, so fällt das Tetrachlorid nicht aus; man erkennt alsdann das Ende der Reaction daran, dass das eingeleitete Chlor aus der Lösung vollständig entweicht und nicht mehr absorbiert wird. In diesem Falle fällt man das gechlorte Product mit Ligroin aus, oder man lässt das Chloroform verdunsten, wobei man sehr schöne, 2–3 mm lange Nadeln erhält, deren Zersetzungspunkt bei ca. 124° liegt. Die Farbe dieser Verbindung ist etwas dunkler als die des Dichlorids. Bei der Titration wurden 19.21 pCt. statt 21.91 pCt. Chlor gefunden.

IV. *α -Naphtyl-phenyljodiniumhydroxyd und dessen Salze.*

1. α -Naphtyl-phenyl-jodiniumhydroxyd, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J \cdot OH$.

Diese Base ist, wie die meisten anderen Jodiniumbasen, nur in wässriger Lösung, die stark alkalisch reagiert, bekannt; in wasserfreiem Zustande konnte sie nicht erhalten werden; denn sowohl beim Einengen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbade, wie auch beim Verdunsten des Wassers im Exsiccator tritt Zersetzung der Base ein, wobei ein intensiver Geruch nach Jodbenzol wahrzunehmen ist.

Dargestellt wird das α -Naphtyl-phenyl-jodiniumhydroxyd dadurch, dass man die halogenwasserstoffsäuren Salze desselben mit feuchtem Silberoxyd behandelt und darauf mit Wasser extrahiert.

Bei Anwendung der V. Meyer'schen Methode, d. h. bei Bearbeitung von α -Jodosonaphthalin mit Jodbenzol, Wasser und Silberoxyd, erhält man sehr geringe Ausbeuten.

2. α -Naphthyl-phenyl-jodiniumchlorid, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.Cl$, erhält man sehr rein, wenn man eine concentrirte Lösung der Base mit Salzsäure versetzt; aus verdünnten Lösungen der Base fällt das Salz aus, wenn man dieselben mit concentrirter Kochsalzlösung beschickt und einengt, wobei sich feine, weisse Nadelchen abscheiden. Die Krystalle schmelzen bei 168° ; sie lösen sich leicht auf in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig; in den meisten anderen Lösungsmitteln ist das Salz unlöslich. Bei der Analyse wurden 9.68 pCt. statt 9.50 pCt. Chlor gefunden.

3. α -Naphthyl-phenyl-jodiniumbromid, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.Br$, entsteht durch doppelte Umsetzung, sobald man eine Lösung des salzsauren Salzes mit einer Bromkaliumlösung vereinigt. Es krystallisirt in sehr feinen, weissen Nadelchen, die bei 179° schmelzen. Dieses Salz ist in Wasser schwieriger löslich, als das Chlorid; von heissem Alkohol und Eisessig wird es leicht gelöst. Eine Brombestimmung der Verbindung lieferte 19.06 pCt. statt 19.46 pCt. Brom.

4. α -Naphthyl-phenyl-jodiniumjodid, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.J$, fällt sofort aus, wenn man die Lösung der Base oder der wasserlöslichen Salze mit Jodkalium behandelt. Das so zunächst erhaltene Jodid stellt ein schwach gelb gefärbtes, amorphes Pulver dar, das aus viel siedendem Wasser in feinen Nadelchen krystallisirt. Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig; bei 176° zersetzt sie sich explosionsartig. Bei der Bestimmung des Gesamtjodes wurden 55.06 pCt. Jod gefunden, 55.45 pCt. Jod berechnet.

5. α -Naphthyl-phenyl-jodiniumnitrat, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.NO_3$, bildet sich, wenn man die Jodiniumbase mit verdünnter Salpetersäure oder das Jodiniumjodat mit einer concentrirten Lösung von Kaliumnitrat versetzt. Das Salz ist leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Eisessig und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten; es zersetzt sich bei $187-188^\circ$. Bei der volumetrischen Bestimmung des Stickstoffs wurden 3.89 pCt. statt 3.56 pCt. Stickstoff gefunden.

6. α -Naphthyl-phenyl-jodiniumchlorid-platinchlorid, $[(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.Cl]_2PtCl_4$, lieferte beim Analysiren 18.16 pCt. statt 18.17 pCt. Platin; es wurde aus einem salzsauren Salze dargestellt, das durch Einwirkung von α -Naphthyljodidchlorid auf Quecksilberdiphenyl gewonnen worden war. Versetzt man das vom Phenylquecksilberchlorid befreite und darauf erhitzte Filtrat mit Platinchlorid, so bildet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der nach dem Trocknen keinen charakteristischen Zersetzungspunkt zeigt. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen beginnt die Zersetzung des Doppelsalzes bei 145° ; bei 150° hat sich dasselbe vollständig zersetzt.

7. α -Naphthyl-phenyl-Jodiniumchloridquecksilberchlorid, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.Cl, HgCl_2$, entsteht, wenn eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Jodiniumchlorids erwärmt und darauf mit einer Lösung von Quecksilberchlorid versetzt wird. Es bildet beim Auskrystallisiren rosettenartig geordnete Krystalle, die bei 145° schmelzen. Das Salz lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren; in Alkohol, Aether und Chloroform ist es so gut wie unlöslich. Beim Analysiren des Quecksilberdoppelsalzes wurden 31.09 statt 31.37 pCt. Quecksilber gefunden.

Freiburg i. B., den 11. Februar 1900.

III. P. Jacobson und A. Loeb: Notiz über Pentabrombenzol.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 26. Februar.)

Im letzten Hefte dieser Zeitschrift¹⁾ theilen Hantzsch und Smythe im Laufe ihrer Untersuchungen: „Zur Umlagerung von Bromdiazoniumchloriden in Chlordiazoniumbromide“ mit, dass sie durch die Zersetzung der Pentabrombenzoldiazoniumsalze mit Alkohol zum Pentabrombenzol gelangt sind und für Letzteres den Schmelzpunkt etwa 100° niedriger gefunden haben, als er bisher in der Literatur angegeben ist.

Wir haben uns vor einiger Zeit gleichfalls mit den Diazoniumverbindungen des Pentabromanilins beschäftigt²⁾ und dabei dieselbe Beobachtung gemacht.

¹⁾ Diese Berichte 33, 509, 520.

²⁾ Die Veranlassung dazu gab das Studium der durch Diazotirung von hoch halogenirten *p*-Semidinen in schwefelsaurer Lösung entstehenden Diazoniumverbindungen, über welche ich kurz auf der Braunschweiger Naturforscherversammlung 1897 berichtet habe (vgl. Chem. Centralblatt 1898 II, 36). Die damals unter Vorbehalt für das Derivat des Tetrachlor-*p*-Amidodiphenylamins aufgestellte Formel $Cl.C_6H_4.N(NO).C_6HCl_3.N_2.OH$ hat sich als nicht richtig erwiesen; vielmehr enthält die Verbindung ein Sauerstoffatom mehr und ist nichts anderes als das Diazoniumnitrat $Cl.C_6H_4.NH.C_6HCl_3.N_2.ONO_2$. Bietet sie demnach auch in ihrer Constitution nichts Bemerkenwerthes, so ist doch ihre sehr reichliche Entstehung bei der Diazotirung in Gegenwart eines ausserordentlich starken Ueberschusses von starker Schwefelsäure eigenthümlich. Die Eigenschaft, bei der Diazotirung in stark schwefelsaurer Lösung mit einem mässigen Ueberschuss von Nitrit schwer lösliche Diazoniumnitrate von grosser Beständigkeit zu erzeugen, wurde nun auch bei anderen, hoch halogenirten Aminen — so auch beim Pentabromanilin — beobachtet. Die hierüber angestellten, bereits seit einiger Zeit abgeschlossenen Versuche werde ich bei späterer Gelegenheit mittheilen. Jacobson.

Die Darstellung des Pentabrombenzols erfolgt zweckmässig in folgender Weise. Man löst 1 Theil Pentabromanilin¹⁾ in 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure in der Wärme, trägt dann in die gleiche Menge Wasser ein und leitet in die dadurch entstandene feine Suspension unter Eiskühlung Salpétrigsturegas ein, bis die Flüssigkeit eine gelbgrüne Färbung angenommen hat. Nunmehr giebt man 40 ccm Alkohol (auf 1 g Pentabromanilin) hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwicklung. Das Pentabrombenzol scheidet sich zum grössten Theil direct in weissen Nadeln ab; aus der Mutterlauge erhält man durch Ausfällen mit Wasser noch geringe Mengen. Ausbente ca. 85 pCt. der Theorie.

Pentabrombenzol krystallisirt aus Eisessig oder sehr viel heissem Alkohol in feinen, weissen Nadeln, schmilzt bei 159–160° (Hantzsch und Smythe 158°), geht mit Wasserdämpfen äusserst langsam über und ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Ligroin, ziemlich löslich in Benzol und Chloroform.

0.2187 g Sbst.: 0.1232 g CO₂, 0.0094 g H₂O. — 0.1730 g Sbst.: 0.3483 g AgBr (durch Glühen mit Kalk).

C₆HBr₅. Ber. C 15.23, H 0.22, Br 84.55.

Gef. » 15.36, » 0.48, » 84.59.

Hantzsch und Smythe vermuthen, dass der Schmelzpunkt des Pentabrombenzols bisher in der Literatur in Folge eines Druckfehlers um ca. 100° zu hoch angegeben ist. Dies scheint uns nach den vorliegenden Literaturangaben durchaus ausgeschlossen. Vielmehr halten wir uns auf Grund der Erfahrungen, die wir bei dem Versuch, das Pentabrombenzol nach den Angaben Kekulé's zu gewinnen, machten, zu der Annahme berechtigt, dass das Pentabrombenzol bisher überhaupt noch nicht bekannt war.

Kekulé²⁾ erhitzte Röhren, die mit 17 g Nitrobenzol und 55 g Brom beschickt waren, längere Zeit auf 250°, wusch die abgeschiedene Krystallmasse mit Alkali, zog sie dann wiederholt mit kaltem Alkohol aus und kochte darauf systematisch mit Alkohol aus; aus den siedenden Auskochungen krystallisirte reichlich Tetrabrombenzol. Zuletzt blieb eine verhältnissmässig geringe Menge eines weissen, selbst in siedendem Alkohol nur sehr wenig löslichen Pulvers; es

¹⁾ Pentabromanilin sintert nach unseren Beobachtungen bei 254° zusammen und schmilzt bei 256–257° (261–262° corr.) unter geringer Dunkel-färbung, während Hantzsch und Smythe den Schmelzpunkt zu 225° angeben. Die Angabe 222° in Beilstein's Handbuch (3. Aufl., Bd. II, S. 817) beruht auf einem Versehen; in der Original-Abhandlung Körner's (Gazz. 4, 368, ist nur gesagt, dass die Verbindung bei 222° noch nicht schmilzt.

²⁾ Ann. d. Chem. 187, 171 (1866).

wurde aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol krystallisiert. Diese Substanz nun gab Kekulé bei der Analyse den Bromgehalt des Pentabrombenzols; der Schmelzpunkt der in schönen, seidenglänzenden Nadeln erhaltenen Substanz wurde nicht bestimmt, lag aber jedenfalls höher als 240° .

In Kekulé's Versuchsbeschreibung ist nur die Angabe der Erhitzungsdauer unbestimmt. Wir haben drei Versuche angestellt, bei denen a) 4 Stdn., b) 8 Stdn., c) 16 Stdn. erhitzt wurde: Versuch a) lieferte beim systematischen Auskochen mit Alkohol aus den mittleren Auskochungen beim Erkalten reichliche Mengen von Tetrabrombenzol (Schmp. 175°), aber nur eine äusserst geringe Menge schwer löslicher Substanz. Versuch b) und c) lieferten beträchtlichere Mengen schwer löslicher Substanz, die noch nicht bei 285° schmolz. Diese Substanz, welche ihren Eigenschaften nach mit Kekulé's Pentabrombenzol-Fraction übereinstimmte und aus Toluol in blendend weissen, langen Nadeln anschoss, erwies sich indess als Hexabrombenzol.

0.2382 g Sbst.: 0.4878 g AgBr.

C_6Br_6 . Ber. Br 86.96. Gef. Br 87.16.

Das Pentabrombenzol haben wir unter den Producten der Reaction nicht aufgefunden; obwohl der Verlauf der Versuche im Uebrigen Kekulé's Beschreibung entsprach. Auch Kekulé's »Pentabrombenzol« dürfte wohl Hexabrombenzol gewesen sein, der zu gering gefundene Bromgehalt sich durch nicht vollständige Entfernung des bei der Reaction sehr reichlich entstehenden Tetrabrombenzols oder durch nicht lange genug fortgesetztes Erhitzen bei der Halogenbestimmung nach Carius erklären.

Später ist »Pentabrombenzol« nur gelegentlich erwähnt. Bässmann¹⁾ liess 1.3.5-Tribrombenzol 8–14 Tage lang mit stark rauchender Schwefelsäure in Röhren bei gelinder Wärme liegen und erhielt in einigen Fällen ein Reactionsproduct, das beim Eingiessen in Wasser nur wenig Sulfosäure an das Wasser abgab, aber viel Unlösliches abschied. Das unlösliche Product destillirte er und erhitzte dann das Destillat noch zur Vertreibung des flüchtigeren Theils in offenen Schalen. Die nunmehr zurückbleibende Substanz, die in Nadeln krystallisiert und erst über 240° schmilzt, gab ihm bei der Analyse mit Kalk den Bromgehalt des Pentabrombenzols — Endlich giebt Diehl²⁾ von einem Körper, der reichlich beim Erhitzen von Alizarin mit Bromjod auf 250° entstand und gegen 260° schmolz, ganz kurz an: »Der Körper ist, wie eine Analyse bestätigte, Pentabrombenzol«.

Wir haben die Versuche von Bässmann und von Diehl zwar nicht wiederholt. Doch liegt in den Angaben der genannten Autoren

¹⁾ Ann. d. Chem. 191, 208 (1878). ²⁾ Diese Berichte 11, 191 (1878).

offenbar ebenfalls keine Gewähr dafür, dass sie nicht Präparate von Hexabrombenzol in Händen hatten, deren Bromgehalt (bezw. Schmelzpunkt) durch Beimengung von Tetrabrombenzol herabgedrückt war.

Sonach dürfte die Zersetzung des diazotirten Pentabromanilins einstweilen als die einzige bekannte Reaction anzusehen sein, welche mit Sicherheit zur Bildung des Pentabrombenzols führt.

Da bei cyclischen Verbindungen, welche stark mit elektronegativen Substituenten beladen sind, häufig durch verhältnissmässig gelinde Eingriffe der Bau des Kohlenstoffkerns eine Aenderung erfährt, haben wir geglaubt, uns besonders davon überzeugen zu sollen, dass die aus Pentabromanilin gebildete Substanz nicht nur die Zusammensetzung des Pentabrombenzols besitzt, sondern auch den unveränderten Benzolkern enthält. Wir erbrachten diesen Nachweis dadurch, dass wir sie durch die Zwischenstufe des Pentabromnitrobenzols wieder in Pentabromanilin zurückverwandeln konnten.

Pentabromnitrobenzol erhält man in fast quantitativer Ausbeute, wenn man Pentabrombenzol in heisse, rothe, rauchende Salpetersäure einträgt, die Lösung in Wasser giesst und den ausgefüllten Nitrokörper aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet weisse Nadeln, schmilzt bei 231–232° (corr. 234–235°) und ist in Alkohol schwer, in Eisessig, Essigsäureanhydrid und Ligroin ziemlich, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich¹⁾.

0.1544 g Sbst.: 0.2821 g AgBr. — 0.3643 g Sbst.: 8.6 ccm. N (17°, 752 mm).

$C_5O_2NBr_5$. Ber. Br 77.21, N 2.71.

Gef. » 77.54, » 2.72.

Versucht man, das Pentabromnitrobenzol in Eisessig mit Zinkstaub zu reduciren, so wird schon ein grosser Theil des Broms eliminirt. Dagegen gelingt die Reduction zu Pentabromanilin, wenn man den Nitrokörper, mit überschüssigem Eisenpulver verrieben, allmählich in etwa 100 Th. heissen Eisessig einträgt, noch eine Stunde unter Rückfluss erhitzt und dann heiss filtrirt. Die beim Erkalten sich abscheidende Substanz wurde beim Umkrystallisiren als Pentabromanilin durch den Schmelzpunkt, Zusammenschmelzen mit einer Probe Pentabromanilins und endlich durch erneute Ueberführung in Pentabrombenzol identificirt.

Dass in einer so hoch halogenirten Verbindung, wie das Pentabrombenzol sie darstellt, ein Theil des Broms — obwohl alle Brom-

¹⁾ Jackson und Bancroft (Amer. chem. Journ. 12, 292) erhielten beim Nitriren von Tetrabrombenzol, welchem eine von der Darstellung herrührende, ihrer Natur nach nicht bekannte Beimengung anhaftete, neben Tetrabromdinitrobenzol eine Substanz, für welche sie die Zusammensetzung des Pentabromnitrobenzols und den Schmp. 248° fanden.

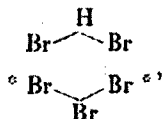
atome aromatisch gebunden sind — leicht beweglich ist, wird nicht Wunder nehmen¹⁾. In der That wird schon beim Kochen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbade unter Rückfluss ein grosser Theil des Broms als Bromnatrium aus dem Benzolkern herausgenommen. Es erschien uns von Interesse zu erfahren, in welchem Verhältnis dieser leicht bewegliche Theil des Broms zum Gesamtbrom steht. Bei den folgenden Versuchen suspendirten wir das Pentabrombenzol in den angegebenen Mengen alkoholischer Natriumäthylatlösung, erhitzen auf dem Wasserbade unter Benutzung von Siedestäbchen zu regelmässigem Sieden, wobei die Flüssigkeit eine rothe Färbung annimmt und das Pentabrombenzol allmählich in Lösung geht, destillirten dann den Alkohol ab, zogen den Rückstand mit heissem Wasser aus und bestimmten das im wässrigen Extract enthaltene Bromnatrium titrimetrisch nach Volhard bezw. gewichtsanalytisch.

I. 0.2076 g Sbst.; Lösung von 0.53 g Na in 53 cem abs. Alkohol (auf 1 Mol. C_6HBr_5 ca. 50 At. Na). Dauer des Kochens 8 Stdn. — Verbraucht 8.6 cem $\frac{1}{10}$ -Silberlösung = 39.1 pCt. des Gesamtbroms.

II. 0.2110 g Sbst.; Lösung von 0.053 g Na in 30 cem abs. Alkohol (auf 1 Mol. C_6HBr_5 ca. 5 At. Na). Dauer des Kochens 8 Stdn. — Verbraucht 8.8 cem $\frac{1}{10}$ -Silberlösung = 39.3 pCt. des Gesamtbroms.

III. 0.3115 g Sbst.; Lösung von 0.076 g Na in 40 cem abs. Alkohol (auf 1 Mol. C_6HBr_5 ca. 5 At. Na). Dauer des Kochens 4 Stdn. — Erhalten 0.2352 g Ag Br = 38.0 pCt. des Gesamtbroms.

Die Versuche deuten darauf hin, dass von den 5 Bromatomen zwei beweglich sind; dementsprechend finden wir in der Formel des Pentabrombenzols:



zwei Bromatome (mit * bezeichnet), welche sowohl von zwei Orthostellen wie von einer Parastellung aus dem Einfluss des negativen Substituenten ausgesetzt sind. Die Reaction scheint indess nicht in einem glatten Austausch der Halogenatome zu bestehen; das Reactionsproduct, das wir nicht näher untersucht haben, enthält eine mit Wasserdampf langsam flüchtige Substanz und einen rothbraunen harzigen Körper.

¹⁾ Vgl. Blau, Monatsh. 7, 621 (1896).

112. Arthur Rosenheim und Herrmann Itsig:
 Ueber einige complexe Salze der Weinsäure und Aepfelsäure
 und ihr spezifisches Drehungsvermögen.

(II. Mittheilung.)

(Eingegangen am 1. März.)

Im Anschluss an eine frühere Untersuchung von A. Rosenheim¹⁾, bei der es gelungen war, beständige wolfram- und molybdän-oxalsäure Salze zu isoliren, und in Fortsetzung der in der I. Mittheilung beschriebenen Versuche²⁾, wurden die wolfram- und molybdän-weinsäuren Salze dargestellt und in Bezug auf ihr optisches Drehungsvermögen studirt³⁾.

Die erste Beobachtung über den ausserordentlichen drehungssteigernden Einfluss geöster Wolframate und Molybdate auf Weinsäure rührt von Gernez her, der eine grössere Zahl von Beobachtungsreihen anstellte und für die Maxima der Drehungen die Molekularverhältnisse der reagirenden Substanzen berechnete⁴⁾. Hierbei hat er, wie die folgenden Versuche zeigen, einige Beobachtungsfehler gemacht; in festem Zustande hat er keines der in den Lösungen vorhandenen complexen Salze isolirt.

Die einzigen, ziemlich dürftigen Angaben über feste Wolfram- und Molybdän-Tartrate haben G. Henderson und J. Barr⁵⁾ veröffentlicht, die durch Behandlung gelöster Bitartrate mit berechneten Mengen von Wolframsäure oder Molybdänsäure und nachheriger Fällung der Lösungen mit Alkohol, Salze der von ihnen erwarteten Zusammensetzung erhalten haben wollen. Es erscheint nach der gewählten Darstellungsmethode mehr als wahrscheinlich, dass ihnen keine homogenen Individuen, sondern Mischungen zur Untersuchung vorgelegen haben.

I. Wolframweinsäure Salze.

Concentrirte, wässrige Lösungen neutraler Alkalitartrate lösen in der Siedehitze sehr bedeutende Mengen gefällter Wolframsäure auf. Die ganz mit Wolframsäure abgesättigten Lösungen wurden von dem Ueberschusse derselben abfiltrirt und erst auf dem Wasserbade, dann im Exsiccator eingedunstet. Es schieden sich dabei aus den ganz syrupösen Lösungen wachsartige, weisse Krusten aus, die eine kry-

¹⁾ Zeitschr. für anorg. Chemis 4, 352. ²⁾ Diese Berichte 32, 3424.

³⁾ Nach Ueberoinkunft mit Hrn. P. Walden wurde auf die Untersuchung der entsprechenden Malate verzichtet, deren Bearbeitung er sich vorbehalten hat.

⁴⁾ Compt. rend. 104, 105, 106, 108.

⁵⁾ Journ. chem. soc. 69, 1451.

stallinische Structur nicht besaßen. Sie wurden durch Abschleudern in der Centrifuge von der Mutterlauge befreit und dann auf porösem Thone getrocknet. Trotz der in krystallographischer Beziehung wenig befriedigenden Individualisirung der Verbindungen sind sie, wie die Analysen beweisen, unzweifelhaft als constant zusammengesetzte Salze anzusprechen.

Es wurden stets verschiedene Darstellungen in lufttrocknem Zustande untersucht. Die Analysen hatten die folgenden Ergebnisse:

Kaliumwolframartrat, $K_2(WO_3)_4C_4H_4O_6 + 5H_2O$.

Ber. K_2O 17.15, WO_3 42.34, C 7.81.
Gef. » 17.01, 17.37, » 42.14, 42.32, » 8.07.

Natriumwolframartrat, $Na_2(WO_3)_4C_4H_4O_6 + 2H_2O$.

Ber. Na_2O 13.39, WO_3 50.82, C 9.26.
Gef. » 13.57, 13.69, » 49.88, 49.37, » 9.29.

Ammoniumwolframartrat, $(NH_4)_2(WO_3)_4C_4H_4O_6 + H_2O$.

Ber. $(NH_4)_2O$ 11.91, WO_3 53.54, C 9.84.
Gef. » 11.51, 11.50, » 53.68, 53.36, » 9.95.

Die wässrigen Lösungen dieser Alkalisalze geben mit Lösungen von Erdalkali-, Blei-, Silber- und Quecksilber-Salzen amorphe, weinsäure- und wolframsäure-haltige Fällungen, mit Magnesium-, Cadmium- und Kupfer-Salzen dagegen keine Niederschläge.

Die beobachteten, in den folgenden Tabellen verzeichneten, optischen Drehungen der Salzlösungen wurden als spezifische Drehung auf die in ihnen enthaltene Weinsäure berechnet. Sämmtliche Messungen wurden im Laurent'schen Halbschattenapparate für Natriumlicht im 200 mm-Rohre ausgeführt.

Unter c sind die in 100 cem gelösten Gramme des Salzes, unter c_1 die darin enthaltene Weinsäure, unter α_D der direct abgelesene Winkel, unter $[\alpha]_D$ die auf c_1 berechnete spec. Drehung, unter t die Temperatur, bei der die Messungen ausgeführt wurden, verzeichnet.

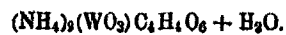
Tabelle I.

$K_2(WO_3)_4C_4H_4O_6 + 5H_2O$.

c	c_1	α_D	$[\alpha]_D$	t
6.4128	1.7553	+ 11° 40'	+ 340.2°	11°
3.2064	0.8776	+ 5° 49'	+ 340°	—
1.6032	0.4388	+ 2° 47'	+ 324.5°	—
0.8016	0.2194	+ 1° 17'	+ 307.1°	—
2.6507	0.7256	+ 5°	+ 344.6°	16°
1.3254	0.3628	+ 2° 22'	+ 326.1°	—
0.6627	0.1814	+ 1° 8'	+ 312.4°	—
0.3313	0.0907	+ 0° 26'	+ 288.9°	—



c	c ₁	α_D	$[\alpha]_D$	t
5.0768	1.6483	+ 9°	+ 273.7°	17°
2.5884	0.8242	+ 4° 29'	+ 272.6°	—
1.2692	0.4121	+ 2° 8'	+ 259.5°	—
0.6346	0.20605	+ 1° 3'	+ 255.4°	—
0.3178	0.10302	+ 0° 28'	+ 186.5°	—
5.1904	1.6852	+ 9° 12'	+ 273.6°	18°



c	c ₁	α_D	$[\alpha]_D$	t
4.5444	1.5706	+ 9° 19'	+ 296.6°	12°
2.2722	0.7853	+ 4° 38'	+ 295°	—
1.1361	0.39256	+ 2° 13'	+ 282.3°	—
0.56805	0.19632	+ 1° 4'	+ 271.6°	—
0.28402	0.09816	+ 0° 30'	+ 254.6°	—

Die hier an den Lösungen der isolirten, reinen Salze gemessenen Drehungen stimmen gut mit den von Gernez an gemischten Lösungen von Weinsäure und neutralen Wolframatn gemachten Beobachtungen überein. Er fand bei Lösungen, die auf ein Molekül Weinsäure ein Molekül neutrales Wolframat enthielten, die spec. Drehung auf Weinsäure berechnet¹⁾:

für das Natriumsalz $[\alpha]_D = + 277^\circ$,
 » » Kaliumsals $[\alpha]_D = + 324^\circ$.

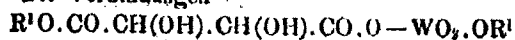
Es entsprechen also thatsächlich die Maxima der Drehungsänderungen, die durch Zusatz von Wolframatn zu den Lösungen von Weinsäure hervorgerufen werden, der Entstehung der hier isolirten complexsauren Salze.

Im Gegensatz zu den in der I. Mittheilung behandelten complexen Berylliumsalzen erleiden die complexen Anionen der Wolframatn tartrate bei Verdünnung ihrer Lösungen sehr starke Hydrolyse, wie aus der bedeutenden Abnahme von $[\alpha]_D$ in obigen Tabellen ersichtlich ist. Diese Erscheinung, die vollständig den von Hädrich²⁾ an den Arsenyl- und Boryl-Tartraten gemachten Beobachtungen entspricht, ist eine natürliche Folge der Constitution dieser Körper, bei denen der

¹⁾ Landolt, Das optische Drehungsvermögen, II. Auflage, S. 221.

²⁾ Zeitschr. für phys. Chemie 12, 476.

Biwolframatrest an die eine Carboxylgruppe der Weinsäure gebunden sein wird. Die Verbindungen



werden in wässriger Lösung ausserordentlich leicht in Bitartrat und Biwolframat hydrolysiert.

Da Gernez lediglich den Einfluss gelösten normalen wolframsauren Natriums und Kaliums auf Weinsäurelösungen untersucht hat, wurden zur Ergänzung dieser Beobachtungen Messungen über die durch Metawolframate und Parawolframate verursachten Drehungsänderungen ausgeführt.

Tabelle II: Einfluss von Metawolframat.

I. 100 ccm = 10.000 g $C_4H_6O_6$. II. 100 ccm = 8.142 g $K_2W_1O_{13}$.
c = 1.125 g $C_4H_6O_6$. t = 14°. l = 220 mm.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$
2.5	2.5	+ 0° 31'	+ 19°
2.5	5.0	+ 0° 33'	+ 20°
2.5	7.5	+ 0° 33'	+ 20°
2.5	10.0	+ 0° 33'	+ 20°

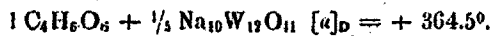
Tabelle III: Einfluss von Parawolframat.

I. 100 ccm = 15 g $C_4H_6O_6$ ($\frac{1}{11}$ Normalmolekular). II. 100 ccm = 8.995 g.
 $Na_{10}W_{12}O_{41} + 28H_2O$ ($\frac{1}{40}$ -Normalmolekular).
c = 0.75 g $C_4H_6O_6$. t = 14°. l = 200 mm.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$	Zugesetztes Parawolframat in Molekülen auf 1 Mol. Weinsäure
1	—	0° 14'	+ 15.5°	0
1	1	1° 30'	+ 100.0°	$\frac{1}{40}$
1	2	1° 50'	+ 122.2°	$\frac{2}{40}$
1	3	2° 11'	+ 145.6°	$\frac{3}{40}$
1	4	2° 43'	+ 181.2°	$\frac{4}{40}$
1	5	3° 15'	+ 216.7°	$\frac{5}{40}$
1	6	3° 43'	+ 247.8°	$\frac{6}{40}$
1	7	4° 6'	+ 278.3°	$\frac{7}{40}$
1	8	5° 28'	+ 364.5°	$\frac{8}{40} = \frac{1}{5}$
1	9	5° 27'	+ 363.3°	$\frac{9}{40}$
1	10	5° 26'		$\frac{10}{40}$
1	11	5° 28'		$\frac{11}{40}$

Alkalimetawolframate bewirken also keine Steigerung der Drehung bei Weinsäurelösungen, eine Beobachtung, die für die im Vergleich zu den anderen Wolframaten eigenartige Constitution dieser Salze

spricht. Parawolframat dagegen ruft ein starkes Anwachsen der Drehung hervor, und zwar ist das Maximum erreicht, sowie auf ein Molekül Weinsäure $\frac{1}{3}$ Mol. Parawolframat vorhanden ist, d. h. wenn auf ein Weinsäureion zwei Alkaliionen in der Lösung vorhanden sind. Das hierbei erreichte Maximum ist wesentlich höher, als das durch Zusatz von normalem Wolframat erreichte:

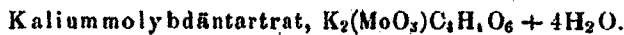


II. Molybdänweinsäure Salze.

Bei Absättigung heisser Lösungen neutraler Alkalitartrate mit Molybdänsäure wurden in Folge theilweiser Reduction der Letzteren tiefblaue Laugen erhalten, die beim freiwilligen Eindunsten zu lackartigen, amorphen, blauen Massen erstarrten. In der Kälte geschüttelt, nahmen die concentrirten Lösungen der neutralen Tartrate, ohne dass Reduction eintrat, grössere Mengen Molybdänsäure auf und ergaben beim Einengen zur Syrupsdicke amorphe, weisse Massen, die, wie zahlreiche Analysen zeigten, keine ganz constante Zusammensetzung hatten und meist auf je ein Molekül Weinsäure 1.2 Moleküle Molybdänsäure enthielten.

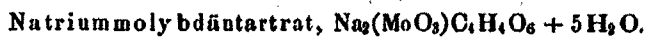
Um zu Verbindungen zu gelangen, die den oben beschriebenen Wolframartraten in der Zusammensetzung entsprechen, wurden in kalt erwässrigen Lösungen je ein Mol.-Gew. Alkalibimolybdat, $\text{R}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, mit je zwei Mol.-Gew. des entsprechenden Alkalihydratartrates gemengt und die entstehenden Lösungen im Exsiccator eingedunstet. Dass hierbei nun thatsächlich complexe Salze sich bildeten, bewies schon die veränderte Löslichkeit der Componenten. Das schwer lösliche Kaliumhydratartrat und das fast unlösliche Kaliumbimolybdat z. B. gingen beim Verreiben obiger molekularer Mengen mit sehr wenig Wasser sofort in Lösung, aus der sich dann erst bei Syrupconsistenz das amorphe, weisse Kaliummolybdäntartrat ausschied.

Die Analysen der lufttrocknen Präparate führten zu den folgenden Ergebnissen:



Ber. K_2O 21.27, MoO_3 32.53.

Gef. » 21.79, 21.39, 21.34, » 32.68, 32.55.



Ber. Na_2O 14.49, MoO_3 33.62.

Gef. » 14.94, 14.69, » 33.43, 33.74.

Die Messung der optischen Drehungen dieser Salze ergab folgende Werthe.

Tabelle IV.



c	c ₁	α	[α] _D	t
4.851	1.646	+ 18° 8'	+ 550.7°	15°
2.4255	0.823	+ 8° 56'	+ 548.9°	—
1.2127	0.4165	+ 4° 13'	+ 512.8°	—
0.60685	0.2083	+ 1° 51'	+ 449.5°	—
0.8039	0.1047	+ 0° 48'	+ 388.8°	—



c	c ₁	α	[α] _D	t
10.286	3.640	+ 38° 18'	+ 548.6°	17°
5.143	1.820	+ 18° 39'	+ 526.6°	—
2.5715	0.910	+ 8° 31'	+ 483.5°	—
1.2858	0.455	+ 3° 36'	+ 408.7°	—
0.6429	0.2275	+ 1° 34'	+ 355.8°	—
0.82145	0.11875	+ 0° 48'	+ 325.5°	—

Ebenso wie bei den Wolframtartraten nimmt das spezifische Drehungsvermögen dieser Salzlösungen bei grösserer Verdünnung ausserordentlich schnell ab. Es ist dies auch hier auf einen hydrolytischen Zerfall des complexen Anions zurückzuführen.

Auch die Temperatur hat auf die Resultate der Messungen einen sehr grossen Einfluss, und zwar wachsen mit steigender Temperatur, besonders in concentrirten Lösungen, die beobachteten Drehungswinkel. Eingehender verfolgt wurden diese Aenderungen nicht, jedoch sei hier eine Beobachtung zum Beweise derselben angeführt: 100 ccm = 19.404 g $\text{K}_2(\text{MoO}_3)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. $l = 200$ mm.

$$\alpha_D \text{ bei } 10^\circ = 54^\circ 14'.$$

$$\alpha_D \text{ bei } 25^\circ = 74^\circ 5'.$$

Das spezifische Drehungsvermögen des molybdänweinsäuren Natriums stimmt für die entsprechende Concentration innerhalb der Versuchsfehler mit dem Maximum überein, das Gernez¹⁾ bei der Einwirkung von Natriummolybdat auf Weinsäurelösung beobachtete. Er erhielt für Lösungen, die 2.5 g Weinsäure in 100 ccm enthielten, das Maximum $[\alpha]_D^{16} = 517^\circ$, während die annähernd entsprechenden

¹⁾ Compt. rend. 104, 788.

Concentrationen in der obigen Tabelle II ($c_1 = 1.82$ g $C_4H_6O_6$) $[\alpha]_D^{17} = 526.6^\circ$, ($c_1 = 3.64$ g $C_4H_6O_6$) $[\alpha]_D^{17} = 543.6^\circ$ ergaben.

Dieses von Gernez beobachtete Maximum entspricht nun nach den Berechnungen von Berndt in Landolt's »Optischem Drehungsvermögen¹⁾« dem Molekularverhältnisse $1 C_4H_6O_6 : 1 Na_2MoO_4 + 2 aq$, während bei der Einwirkung von neutralem Lithium- und Magnesium-Molybdat die Maxima merkwürdiger Weise dem hiervon abweichenden Molekularverhältnisse $1 C_4H_6O_6 : 2 Li_2MoO_4$, bzw.: $2 MgMoO_4$ entsprechen sollen. Diese auffallende Verschiedenheit ist nun offenbar auf das Uebersehen einer von Gernez selbst gemachten Correctur zurückzuführen; denn in der Abhandlung, in der er die Maxima für gemischte Weinsäure und Lithium-, bzw. Magnesium-Molybdat, als dem Molekularverhältnisse $1 C_4H_6O_6 : 2 R_2MoO_4$ entsprechend ermittelt, verbessert er das früher für das Natriumsalz berechnete Verhältnisse, sodass die neuen Werthe mit denen der anderen beiden Salze übereinstimmen²⁾.

Thatsächlich entspricht nun aber das von Berndt für das Natrium-molybdat — allerdings aus Gernez' Beobachtungen fälschlich — berechnete Molekularverhältnis, wie unsere obigen Messungen zeigen, den wahren Werthen, und demnach war zu ermitteln, ob nicht in Gernez' Messungen für Lithium- und Magnesium-Molybdat Versehen untergelaufen seien. Es wurden daher in ganz analoger Weise, wie das Natrium- und Kalium-Salz, auch Lithium- und Magnesium-Molybdäntartrat dargestellt und als amorphe, weisse Massen erhalten. Die Analysen der Lufttrocknen Substanzen führten zu den folgenden Werthen.

Lithiummolybdäntartrat, $Li_2(MoO_3)C_4H_4O_6 + 5 H_2O$.

Ber. Li_2O 7.58, MoO_3 36.37.
Gef. » 7.74, 7.62, » 36.56, 36.80.

Magnesiummolybdäntartrat, $Mg(MoO_3)C_4H_4O_6 + 5 H_2O$.

Ber. MgO 9.85, MoO_3 35.47.
Gef. » 9.43, 9.69, » 36.02, 35.70.

Die Messung der Drehungswinkel dieser Salze hatte das folgende Ergebniss.

¹⁾ II. Auflage S. 221 u. 222.

²⁾ Es heisst dort (Compt. rend. 108, 945 Ann.) wörtlich: L'omission d'un facteur 2 dans la transcription des poids des sels employés m'a conduit à indiquer à tort que la rotation maxima correspond à un équivalent d'acide tartrique avec un équivalent de molybdate de soude ou un tiers d'équivalent de molybdate d'ammoniaque au lieu de deux équivalents ou deux tiers d'équivalent de ces deux sels.

Tabelle V.

c	c ₁	α _D	[α] _D	t
Li ₂ (MoO ₃)C ₄ H ₄ O ₆ + 5 H ₂ O.				
1.1571	0.4383	+ 4° 10'	+ 475°	15°
0.5786	0.2192	+ 1° 58'	+ 453°	—
Mg(MoO ₃)C ₄ H ₄ O ₆ + 5 H ₂ O.				
3.9112	1.445	+ 19° 10'	+ 603°	—
1.9556	0.7225	+ 9° 18'	+ 585°	—
0.9778	0.3613	+ 4° 23'	+ 552°	—
0.4889	0.18065	+ 1° 57'	+ 490°	—
0.24445	0.09032	+ 0° 53'	+ 461°	—

Die Maxima, die Gernez bei der Einwirkung von Lithium- bezw. Magnesium-Molybdatlösungen angeblich bei dem Molekularverhältnisse C₄H₄O₆:2R₂MoO₄ erhielt, entsprechen einer spezifischen Drehung [α]_D¹⁶ = 484° für das Lithium- und [α]_D¹⁶ = 523° für das Magnesium-Salz. Sie stimmen mit den oben angeführten Messungen so gut überein, dass man wohl mit Recht behaupten kann, es sei ihm bei der Berechnung des Molekularverhältnisses ein Fehler untergelaufen.

Um diese Annahme zu beweisen, wurden die Messungen von Gernez für gemischte Lösung von Weinsäure und Lithium-, bezw. Magnesium-Molybdat und Ammoniumparawolframat wiederholt.

Tabelle VI.

Einwirkung von Lithium- und Magnesium-Molybdat und Ammoniumparamolybdat auf Weinsäurelösung.

I. 100 ccm = 10.0 g C₄H₄O₆. II. 100 ccm = 22.192 g Li₂MoO₄.
c = 2.5 g C₄H₄O₆. t = 16°. l = 220 mm.

I ccm	II ccm	α _D	[α] _D
5	1	+ 11°	+ 200
5	2	+ 20° 20'	+ 370
5	2.5	+ 26° 54'	+ 485
5	2.6	+ 26° 55'	+ 489.3
5	3	+ 26° 52'	+ 488
5	5	+ 26° 9'	+ 473

I. 100 ccm = 10.0 g C₄H₄O₆. II. 100 ccm = 9.774 g MgMoO₄.
c = 2.5 g C₄H₄O₆. t = 20°. l = 220 mm.

I ccm	II ccm	α _D	[α] _D
5	2.5	+ 11° 10'	+ 203°
5	5	+ 22° 24'	+ 407°
5	6	+ 27° 25'	+ 498°
5	6.5	+ 28° 40'	+ 521°
5	7.5	+ 28° 35'	+ 520°
5	10	+ 28° 20'	+ 515°

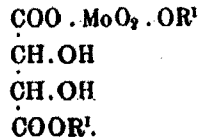
I. 100 cem = 10.036 g $C_4H_6O_6$. II. 100 cem = 26.10 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$.
 c = 2.509 g $C_4H_6O_6$. t = 14°. l = 220 mm.

I cem	II cem	α_D	$[\alpha]_D$
5	1	+ 10° 46'	+ 195°
5	2	+ 19° 27'	+ 352°
5	2.5	+ 24° 18'	+ 440°
5	3	+ 29° 8'	+ 528°
5	4	+ 38° 28'	+ 697°
5	5	+ 42° 8'	+ 763°
5	5.3	+ 43° 35'	+ 790°
5	6	+ 43° 35'	+ 790°
5	7.5	+ 41° 53'	+ 759°
5	10	+ 39° 53'	+ 723°

Die in diesen drei Versuchsreihen gemessenen Maxima entsprechen genau den folgenden Molekularverhältnissen, die mit den von Gernez erhaltenen Resultaten verglichen sein mögen:

Maximum aus Tabelle VI	Molekularverhältniss	Maximum von Gernez beobacht.	Von Gernez berechnetes Molekular- verhältniss
Li_2MoO_4 489.3°	1 $C_4H_6O_6$: 1 Li_2MoO_4	484°	1 $C_4H_6O_6$: 2 Li_2MoO_4
$MgMoO_4$ 521°	1 $C_4H_6O_6$: 1 $MgMoO_4$	523°	1 $C_4H_6O_6$: 2 $MgMoO_4$
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 790°	1 $C_4H_6O_6$: $\frac{1}{3}(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	781°	1 $C_4H_6O_6$: $\frac{2}{3}(NH_4)_6Mo_7O_{24}$

Hieraus ergibt sich, dass Gernez zwar die Maxima richtig beobachtet hat, dass er aber in der Berechnung der Molekularverhältnisse einen Fehler gemacht hat. Ganz analog wie bei den wolframweinsäuren Salzen entstehen also bei der Einwirkung von Molybdänsäure auf normale Tartrate und umgekehrt bei der Einwirkung von Weinsäure auf normale Molybdate Salze der Zusammensetzung $R_2(MoO_3)_2C_4H_6O_6$, denen die den analogen Wolframaten entsprechende Constitution zuzuschreiben ist:



Ebenso wie bei den Wolframaten wurde auch hier der Einfluss anderer Sättigungsstufen der Molybdate auf die Drehung von Weinsäurelösungen untersucht.

Tabelle VII.

Einfluss von Natriumbimolybdat, Natriumparamolybdat
und Natriumtetramolybdat auf Weinsäurelösung.

I. 100 ccm = 10.036 g $C_4H_6O_6$. II. 100 ccm = 17.912 g $Na_2Mo_9O_7$.
c = 2.509 g $C_4H_6O_6$. t = 14°. l = 220 mm.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$
5	1	+ 8° 32'	+ 155°
5	2	+ 14° 10'	+ 257°
5	3	+ 20° 25'	+ 370°
5	4	+ 27° 30'	+ 498°
5	5	+ 34° 28'	+ 628°
5	6	+ 38° 52'	+ 704°
5	6.5	+ 39° 43'	+ 719.5°
5	7.5	+ 37° 35'	+ 681°
5	10	+ 32° 35'	+ 590°

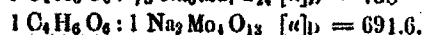
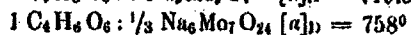
I. 100 ccm = 10.036 g $C_4H_6O_6$. II. 100 ccm = 16.588 g $Na_2Mo_7O_{14}$.
c = 2.509. t = 13°. l = 220 mm.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$
5	1	+ 8° 6'	+ 165°
5	2	+ 13° 3'	+ 236°
5	3	+ 18° 10'	+ 329°
5	4	+ 23° 36'	+ 427.5°
5	5	+ 29° 56'	+ 531°
5	6	+ 36° 16'	+ 657°
5	7.5	+ 41° 36'	+ 734°
5	8	+ 41° 51'	+ 758°
5	9	+ 41° 51'	+ 758°
5	10	+ 41° 45'	+ 756°
5	12.5	+ 40° 18'	+ 730°
2.5	10	+ 17° 21'	+ 629°

I. 100 ccm = 10.036 g $C_4H_6O_6$. II. 100 ccm = 13.44 g $Na_2Mo_4O_{13}$.
c = 2.509 g $C_4H_6O_6$. t = 14°. l = 200 mm.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$
5	1	+ 6° 28'	+ 127°
5	2	+ 9° 8'	+ 182°
5	4	+ 14° 33'	+ 290°
5	5	+ 17° 20'	+ 346°
5	7.5	+ 23° 48'	+ 474°
5	10	+ 31° 1'	+ 618°
5	12.6	+ 33° 8'	+ 660°
5	15	+ 34° 14'	+ 682°
4	13.3	+ 27° 45'	+ 691.6°
3	15	+ 19° 53'	+ 660°

Die Maxima dieser Tabelle entsprechen den folgenden Molekularverhältnissen:



Das Maximum wird — ebenso wie bei Parawolframat beobachtet wurde — immer dann erreicht, wenn auf ein zweiwerthiges Weinsäureion zwei einwerthige Alkaliionen in der Lösung vorhanden sind. Das Natriumparamolybdat bringt bei gleicher Weinsäureconcentration annähernd das gleiche Drehungsmaximum hervor wie das Ammoniumsalz (vergl. Tabelle VI). Das Natriumtetramolybdat verursacht, zum Unterschiede von dem analog zusammengesetzten Natriummetawolframat, ein starkes Anwachsen der Weinsäuredrehung, übereinstimmend mit der Thatsache, dass die Tetramolybdate sich von den anderen sauren Salzen der Molybdänsäure nicht principiell unterscheiden, während die Metawolframate unter den wolframsauren Salzen eine Sonderstellung einnehmen.

G. Henderson und J. Bar¹⁾ haben, wie schon oben angeführt, durch Behandlung von Alkalibitartraten in wässriger Lösung mit gewogenen Mengen Molybdänsäure und nacheriger wiederholter Fällung mit Alkohol Molybdäntartrate der Zusammensetzung $\text{MO}_3 \cdot (\text{R}' \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_x$ erhalten. Zum Beweise ihrer Formeln führen sie allerdings nur sehr mässig stimmende Molybdänsäure- und Wasser-Bestimmungen an. Bei der Wiederholung dieser Versuche zeigte sich, dass Lösungen von Alkalibitartraten in Siedehitze auf zwei Moleküle des angewandten Salzes genau ein Molekül Molybdänsäure lösen, sodass die Entstehung von Molybdäntartraten der obigen Zusammensetzung sehr wahrscheinlich erscheint. In fester Form konnten die Verbindungen jedoch nicht isolirt werden: Beim Eindunsten der Lauge trat unter starker Reduction der Molybdänsäure (auch im Vacuumexsiccator) Zersetzung ein; durch Fällung mit Alkohol wurden stets Gemische inconstanter Zusammensetzung erhalten. Da jedoch die Lösungen wahrscheinlich das gesuchte Salz enthielten, so wurde eine mit Molybdänsäure ab-gesättigte Natriumbitartratlösung, deren Weinsäuregehalt ermittelt war, auf ihr specifisches Drehungsvermögen untersucht:

Tabelle VIII.

$c = 100 \text{ ccm} = 6.0582 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6. \quad l = 200 \text{ mm.} \quad t = 12^\circ.$

c	α_D	$[\alpha]_D$
6.0582	30° 38'	252.3°
3.0291	15° 14'	251.4°
1.54155	7° 34'	249.8°
0.75727	3° 44'	246.5°
0.37863	1° 50'	242.1°

¹⁾ Journ. chem. soc. 69, 1451.

Zum Unterschied von den andern gemessenen Molybdäntartraten bleibt die spezifische Drehung hier mit steigender Verdünnung fast constant; diese Beobachtung findet in der Constitution ihre volle Erklärung. Denn während bei den Salzen $\text{ROOC} \cdot [\text{CH}(\text{OH})]_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{MoO}_2 \cdot \text{OR}^1$ eine Hydrolyse in $\text{R}^1\text{OOC} \cdot [\text{CH}(\text{OH})]_2 \cdot \text{COOH} + \text{HO} \cdot \text{MoO}_2 \cdot \text{OR}$ ausserordentlich leicht eintreten muss, ist die hydrolytische Zersetzung von $\text{O}_2\text{Mo} : (\text{COO} \cdot [\text{CH}(\text{OH})]_2 \cdot \text{COOR}^1)_2$ in $\text{O}_2\text{Mo}(\text{OH})_2 + 2 \text{HOOC} \cdot [\text{CH}(\text{OH})]_2 \cdot \text{COOR}$ bei der schwierigen Entstehungsweise von Molybdänsäurehydrat sehr viel unwahrscheinlicher.

Zwei weitere Versuchsreihen sollten den drehungssteigernden Einfluss von gelöstem, gelbem Molybdänsäurehydrat auf Lösungen von Weinsäure feststellen. Angewendet wurden hierbei in der Kälte durch anhaltendes Schütteln erhaltene Lösungen des Molybdänsäurehydrates $\text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$:

Tabelle IX.

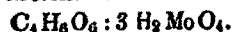
I. 100 ccm = 10.036 g $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. II. 100 ccm = 2.668 g MoO_3 .
l = 220 mm. t = 17°.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$
5	5	+ 7° 8'	+ 129°
5	10	+ 10° 44'	+ 194.5°
2.5	10	+ 7° 13'	+ 261.5°
2.5	15	+ 11° 5'	+ 402°
1.25	10	+ 6° 5'	+ 441°
1.25	15	+ 6° 59'	+ 506°
1.25	17.5	+ 6° 59'	+ 506°

I. 100 ccm = 4.0142 g $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. II. 100 ccm = 2.480 g MoO_3 .
l = 220 mm. t = 14°.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$
5	10	+ 7° 25'	+ 336°
2.5	10	+ 5° 7'	+ 413°
2.5	11.5	+ 5° 30'	+ 498°
2.5	15	+ 5° 29'	+ 497°
2.5	17	+ 5° 28'	+ 496°

Die Maxima dieser beiden Reihen $[\alpha]_D^{17^\circ} = 506^\circ$ und $[\alpha]_D^{14^\circ} = 498^\circ$ entsprechen genau dem Molekularverhältnisse



Berlin N., 1. März 1900. Wissenschaftlich-chem. Laboratorium.

**118. S. Gabriel und J. Colman: Notiz über
Naphthoylbenzoesäure.**

(Eingegangen am 2. März.)

Hr. Prof. Dr. C. Graebe macht uns anlässlich unserer Mittheilung in diesen Berichten 83, 446 freundlichst darauf aufmerksam, dass er bereits vor einigen Jahren in seiner Abhandlung »Ueber Synthese des Chrysoketons« etc. (diese Berichte 29, 826) die Constitution der Naphthoylbenzoesäure genau so wie wir festgestellt hat.

Sitzung vom 12. März 1900.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Tower, O. F., Cleveland;
Hunkel, C. G., Chicago;
Schulze, H.,
Leidl, Dr. L.,
Pohl, W.,
Krahe, E.,
Schultz, C. H.,
Flinn, F. B.,
Chambliss, H.,
Yamaguchi, K.,
Simmons, W. W.,
Chambers, V. G.,
Horn, D. W.,
Clark, F. E.,
Berthold, O., Leverkusen;
Back, A., Wiesbaden;
Nabl, A., Wien;
Henry, Prof. P., Löwen;
Bongert, A., Nancy;
v. Charante, J. M.,
Middelberg, W.,
Mouneyrat, Dr. A., Berlin;
Anderson, P. J., Aberdeen;
Ney, A.,
Scherrer, A.,
Kieser, A. M.,
v. Rechenberg-Linten, P.,
Kalkmann, D.,
Stünzi, R.,
Bindschedler, E.,
Ebler, E., Heidelberg;

Erlangen;
Baltimore;
Leiden;
Zürich;

Richard, L., }
 Smolny, M., } Leipzig;
 Schneider, Dr. W., Butzbach;
 Kaufmann, Dr. A., }
 Faber, Dr. W., } Karlsruhe;
 Russ, F.,
 Brittain, C. E., Loughborough;
 Sonneborn, F., Basel;
 Jacob, Dr. H., Genf;
 Blumenthal, Dr. F., Berlin;
 Sander, W., Berlin;
 v. Wedelstädt, E., Potsdam.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Greiss, Max, Esselförterstr. 26,
 Luther, F., Friedhofsweg 1,
 Mamlock, Gr., Mönchenstr. 19a,
 Wlokka, Alfred, Neuer Markt 24,
 Altenstädt, Paul, Königstr. 11,
 Seyler, Dr. Heinrich, Greifswald, Domstr. 28 (durch
 O. Wiegand und J. Fahrenhorst);
 Engler, Dr. Adalbert, Karlsruhe, chem. Inst. der Techn.
 Hochschule (durch C. Engler und R. Scholl);
 Hann, Heinrich, Universitätsstr. 10,
 Weiss, Bruno, Schiffstr. 1,
 Reichenberg, Wilh., Fahrstr. 2,
 Spitta, Albert, Löwenichstr. 35,
 Graf, Gottfried, Bahnhofplatz 2,
 Schmidt, Philipp, Mathildenstr. 19,
 Fürth i. B. }
 Rostock (durch
 A. Michaelis und
 R. Stoermer);
 Erlangen (durch
 O. Fischer und
 M. Busch);

Perusset, Director, St. Fons bei Lyon (durch J. Koetschet
 und G. Lunge);
 Seailles, Charles Pani, 150 bis, Boulevard Montparnasse,
 Paris (durch A. Haller und E. Fischer);
 Oswald, Dr. Ad., Privatdocent am Kantonsspital, Zürich
 (durch E. Schulze und A. Grete);
 Wrewsky, Baron Michael, chem. Universitätslab., St.
 Petersburg (durch D. Konowalow und A. Wolkoff);
 Behn, Dr. Richard, Belfortstr. 8, Freiburg i. B. (durch
 C. Willgerodt und E. Fromm);
 Delden, A. van, Bacteriol. Inst., Polytechn., Delft (durch
 S. Hoogewerff und W. Beyerinck);
 Claessen, Dr., Neust. Kirchstr. 9, Berlin (durch P. Jacob-
 son und W. Will).

Der Vorsitzende weist darauf hin, dass die Gesellschaft heute zum letzten Male in dem altgewohnten Hörsaal tagt, welcher so viele Jahre hindurch für ihre Sitzungen zur Verfügung stand. Von diesem Raume könne die Deutsche chemische Gesellschaft nicht scheiden, ohne für die Gastfreundschaft, welche das Erste chemische Universitätslaboratorium ihr jederzeit gewährt hat, dem derzeitigen Director, *Hrn. Geh. Rath E. Fischer*, wärmsten Dank zu sagen. Der Vorsitzende knüpft daran die Mittheilung, dass für die Sitzungen des Sommerhalbjahres 1900 *Hr. Geh. Rath Lundolt* den Hörsaal des Zweiten chemischen Universitätslaboratoriums gütigst zur Verfügung gestellt habe.

Sodann begrüsst der Vorsitzende *Hrn. Dr. F. Giesel* aus Braunschweig, welcher, einer Anregung des Vorsitzenden entsprechend, sich freundlichst bereit erklärt hat, der Gesellschaft in einem Vortrag:

»Ueber Radium und Polonium«

die Wirkungen der von ihm hergestellten radioactiven Präparate zu demonstrieren. Die Versammlung nimmt den durch trefflich gelungene Versuche erläuterten Vortrag mit lebhaftem Beifall auf; der Vorsitzende dankt dem Redner für seine Mittheilungen über diesen Gegenstand, der gegenwärtig das allgemeine Interesse auf sich zieht.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
W. Will.

Mittheilungen.

114. *Roland Scholl* und *Wilhelm Nörr*:
Ueber die Einwirkung von Chlormonoxyd auf Benzol.

(Eingegangen am 8. März.)

Carius hat 1865 die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Benzol untersucht¹⁾ und gefunden, dass sich 3 Mol. derselben mit 1 Mol. Benzol zu einer Verbindung $C_6H_6Cl_3(OH)_3$ vereinigen, aus der sich durch Ersatz des Halogens durch Hydroxyle eine zuckerartige Substanz, die sogen. Phenose, $C_6H_6(OH)_6$, erhalten liess.

Ob das Chlormonoxyd als Unterchlorigsäureanhydrid auf Benzol in ähnlicher Weise additionell einwirken würde wie die Säure, liess sich nicht voraus sagen, aber die Möglichkeit schien nicht ausge-

¹⁾ Ann. d. Chem. 136, 324.

Bei dieser Annahme würde die Wirkungsart des Chlormonoxys im Wesentlichen dieselbe sein, wie sie von Carius für die unterchlorige Säure festgestellt worden ist, und die Verschiedenheit in der Constitution der Einwirkungsproducte wäre keine andere, als sie auch für die unterchlorige Säure und ihr Anhydrid besteht.

Als Nebenproducte treten in kleiner Menge Phenol und 2.4.6-Trichlorphenol auf, auch konnte ein wahrscheinlich gechlortes Chinon in Spuren nachgewiesen werden.

Wer einmal Chlormonoxyd bereitet hat, weiss, wie leicht man an Stelle dieses Gases ein Gemisch von Chlor und Sauerstoff erhält. Da eine Beimengung dieser beiden wohl überhaupt nicht anzuschliessen ist, haben wir uns zunächst überzeugt, dass molekulares Chlor unter den von uns gewählten Einwirkungsbedingungen des Chlormonoxys. 0° und Lichtabschluss, auf Benzol so gut wie wirkungslos ist; beim Eindunsten des Benzols wurden nur Spuren eines öligen Rückstandes erhalten.

Kork und Kautschuk sind an Apparaten zur Bereitung von Chlormonoxyd wegen der Explosionsgefahr zu vermeiden; die nöthigen Verbindungen waren durch Glasschliffe hergestellt. Das Chlormonoxyd wurde in langsamem Strome während 1½ Stunden durch je 20 g thiophenfreien Benzols unter Eiskühlung und im Dunkeln (Bedeckung mit schwarzem Tuche) geleitet, und dieser Vorgang mit etwa 500 g Benzol durchgeführt. Das Chlormonoxyd wurde sofort und bei mangelnder Kühlung unter starker Erwärmung verschluckt. Nach 5–10 Minuten wurde die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Wasser getrübt, nach 1½ Stunden hatte sich etwa ½ ccm wässriger Schicht unter der Benzollösung angesammelt.

Die gesammte Reactionsmasse wurde im Vacuum eingedunstet, bis das überschüssige Benzol entfernt und der Geruch nach Chlor völlig verschwunden war.

Der zurückbleibende, dicke, braune Syrup (130 g), welcher bei mehrtägigem Stehen ziemlich viel Krystalle ausschied, wurde ohne vorherige Trennung von Letzteren mit wenig kaltem Alkohol digerirt, wobei der grössere Theil (96 g) in Lösung gieng, der kleinere (34 g) als weisse Krystallmasse zurückblieb.

Diese Krystallmasse liess sich durch lang andauernde Behandlung mit Wasserdampf in einen schwer flüchtigen Theil (26 g), α -Benzolhexachlorid, und einen nicht flüchtigen (7 g), β -Benzolhexachlorid, trennen.

α -Benzolhexachlorid.

Der flüchtige Antheil wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in rhombischen Säulen vom Schmp. 157° erhalten.

$C_6H_5Cl_6$. Ber. C 24.74, H 2.40, Cl 73.19.
Gef. » 25.74, » 2.98, » 73.23.

Um die Verbindung mit α -Benzolhexachlorid zu identificiren, haben wir sie nach den Angaben von Lesimple¹⁾ durch Behandeln mit alkoholischem Kali in 1.2.4-Trichlorbenzol und dieses durch darauffolgende Nitrirung in 2.4.5-Trichlornitrobenzol vom Schmp. 57° verwandelt.

β -Benzolhexachlorid.

Der nicht flüchtige Antheil der Krystalle, ein gelbliches Pulver, wurde durch heisses Chloroform von einer unlöslichen Verunreinigung getrennt und die beim Erkalten wieder ausgeschiedene Substanz durch Lösen in Aether und Ausfällen mit kaltem Chloroform gereinigt. Ihr Schmelzpunkt lag bei 297°, wo sie sich unter Braunfärbung und Gasentwicklung zersetzte²⁾.

$C_6H_5Cl_6$. Ber. Cl 73.19. Gef. Cl 72.73.

Auch dieses β -Benzolhexachlorid wurde zur weiteren Identificirung über das 1.2.4-Trichlorbenzol in 2.4.5-Trichlornitrobenzol verwandelt.

Der vom α - und β -Benzolhexachlorid durch Digestion mit Alkohol getrennte und auf dem Wasserbade vom Alkohol wieder befreite Syrup konnte durch andauerndes Behandeln mit Wasserdampf gleichfalls in einen flüchtigen und einen nicht flüchtigen Theil geschieden werden.

Flüchtige Bestandtheile. 2.4.6-Trichlorphenol.

Die flüchtigen, öligen und festen Bestandtheile, sowie der Aetherextract des mit Kochsalz gesättigten wässrigen Destillats wurden in 1 L Wasser vertheilt und Schwefeldioxyd bis zur Sättigung eingeleitet. Chinone mussten hierbei in nicht flüchtige Hydrochinone übergehen, sodass sich bei der nun folgenden erneuten Dampfdestillation keine Chinone mehr im Destillate befinden konnten.

Dieses Destillat gab, mit Kochsalz gesättigt, an Aether ein braunes Oel ab, aus welchem durch Digeriren mit wenig Aether 1.2 g α -Benzolhexachlorid abgeschieden werden konnten. Der Aetherlösung des Oeles wurden die darin vorhandenen Phenole durch Natronlauge entzogen³⁾. Während wir aus der ätherischen Schicht, ausser noch etwas α -Benzolhexachlorid, keine reinen Producte in einer zur

¹⁾ Ann. d. Chem. 137, 123.

²⁾ Meunier giebt Ann. de chim. [6] 10, 227, den Schmelzpunkt des β -Benzolhexachlorids gegen 300° an.

³⁾ Wir haben dabei die Beobachtung gemacht, dass 2.4.6-Trichlorphenol in Folge der starken hydrolytischen Dissociation seines Natriumsalzes einer Aetherlösung durch Soda nur zum Theil entzogen werden kann.

Untersuchung hinreichenden Menge gewinnen konnten, schieden sich aus der Natronlösung beim Ansäuern Krystalle aus, die sich unter Kohlensäureentwicklung vollständig in Soda lösten, also kein Monochlor- und Dichlor-Phenol enthalten konnten. Sie wurden aus der sauren Flüssigkeit im Dampfstrom übergetrieben.

Der wässrige Antheil des Destillats färbte sich mit Eisenchlorid violett¹⁾ und gab mit Bromwasser eine weisse Fällung von Tribromphenol (0.18 g), enthielt also Phenol in geringer Menge.

Die übergegangenen Krystalle (0.7 g) wurden durch wiederholtes Lösen in Soda und Wiederausfällen durch Schwefelsäure und hierauf durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus tiefsiedendem Ligroïn gereinigt. Schmp. 69°.

$C_6H_3Cl_3O$. Ber. Cl 53.88. Gef. Cl 52.01.

Der gefundene Chlorgehalt stimmt mit dem für Trichlorphenol berechneten nicht gut überein. Wir wollten aber den kleinen Substanzrest nicht einem zweiten möglichen Misserfolg der Analyse opfern und haben die Identität unserer Verbindung mit 2.4.6-Trichlorphenol durch folgende Reactionen festgestellt. Wir erhielten daraus ein in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliches Ammoniumsalz, aus welchem Silbernitrat einen zeisiggelben Niederschlag von amorpher Beschaffenheit fällte²⁾. Bleizucker gab in alkalischer Lösung nach einigem Stehen eine weisse, krystallinische Fällung. Mit eiskalter, rauchender Salpetersäure entstand 2.6-Dichlorchinon³⁾. Chandelon⁴⁾ hat den Schmelzpunkt des 2.4.6-Trichlorphenols zu 67—68° angegeben.

Aus dem Kolbenrückstand der Wasserdampfdestillation nach der Einwirkung von Schwefeldioxyd, der die Hydrochinone enthalten musste, konnten durch Destillation mit Eisenchlorid nur Spuren eines gelben Körpers von chinonartigem Geruche, vielleicht Chinon oder Monochlorchinon, erhalten werden.

Nichtflüchtige Bestandtheile. Verbindung $C_6H_5Cl_4O$.

Bei der Dampfdestillation des von α - und β -Benzolhexachlorid getrennten Syrups waren im Kolben 60 g eines braunen Harzes zurückgeblieben, welches, auf dem Wasserbade von Feuchtigkeit befreit, nach dem Erkalten eine spröde Masse darstellte. Durch wiederholtes Auflösen in warmem Eisessig und Fällern durch Wasser konnte die Substanz von der färbenden Beimengung befreit und in Gestalt eines weissen, amorphen Pulvers erhalten werden. Der hiernit verbundene Verlust betrug 20 g.

¹⁾ 2.4.6-Trichlorphenol giebt mit Eisenchlorid eine wenig charakteristische gelbgrüne Färbung.

²⁾ Laurent, Ann. d. Chem. 48, 209.

³⁾ Faust, ebenda 149, 153.

⁴⁾ Bull. soc. chim. 38, 123.

Die Substanz sintert gegen 60° und ist bei 70–75° zu einer bernsteingelben Flüssigkeit geschmolzen. Gegen 200° beginnt sie, sich unter schwacher Gasentwicklung und stärkerer Bräunung zu zersetzen. Sie ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform und besonders in Schwefelkohlenstoff, so gut wie unlöslich dagegen in Ligroin und in wässrigen Flüssigkeiten. Beim Eindunsten ihrer Lösungen wird sie stets in amorpher Form zurück erhalten.

$C_6H_6Cl_4O$. Ber. C 30.51, H 2.54, Cl 60.17.
Gef. » 30.27, 30.08, » 2.37, 2.72, » 61.92, 61.52.

Die gefundenen Werthe entsprechen annähernd der Formel $C_6H_6Cl_4O$, welche durch das aus der Eisessiglösung bestimmte Molekulargewicht bestätigt wird.

$C_6H_6Cl_4O$. Ber. 236. Gef. 281, 280.

Unsere Versuche, die Constitution des Körpers experimentell festzustellen, waren namentlich in Folge eines Missgeschicks, wodurch ein grosser Theil der Substanz verloren ging, bisher nicht von Erfolg begleitet. Durch alkoholische Alkalilaugen wird das Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur wenigstens zum Theil herausgenommen. Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Soda wirkt auf die alkoholische Lösung des Körpers, gleichfalls bei gewöhnlicher Temperatur, nach kürzester Zeit oxydirend ein. Rauchende Salpetersäure löst ihn beim Erwärmen leicht auf und giebt ihn theilweise beim Erkalten, vollständig bei Wasserzusatz, farblos, amorph und stickstofffrei, anscheinend unverändert wieder ab. Ebenso wirkungslos ist Brom in Schwefelkohlenstoff. Durch Essigsäureanhydrid oder alkoholisches Phenylhydrazin wird der Körper selbst bei zweistündigem Kochen nicht verändert.

Wird er, des starken Schäumens wegen in einem grossen Fractionirkolben, im Vacuum destillirt, so geht erst weit über dem Zersetzungspunkte bei einer Temperatur von etwa 350° ein dickes, gelbes Oel über, dessen Dampf etwa 250° zeigt. Dieses Oel lässt sich bei erneuter Vacuumdestillation in zwei Fractionen zerlegen, eine erste vom Sdp. 90–92° (Temperatur des Bades 108–112°, Barometer 15 mm), eine zweite vom Sdp. 185–200° (Temperatur des Bades 205–225°, Barometer 14 mm). Beide scheinen auch unter gewöhnlichem Drucke (725 mm) unzersetzt zu sieden, die erste fast constant bei 199–201°, die andere nach beträchtlichem Vorlaufe bei 305–310°. Leider reichte die Menge zur weiteren Untersuchung nicht hin.

Karlsruhe, Chemisches Laborat. der techn. Hochschule.

115. A. Kötze: Ueber Xylylsulfhydrate.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

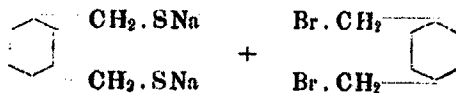
(Eingegangen am 10. März.)

Mit Rücksicht auf die Arbeiten von Autenrieth und Wolff¹⁾ sehe ich mich veranlasst, über einige Versuche zur Darstellung von sieben- und mehr atomigen heterocyclischen Ringsystemen, über die an anderer Stelle ausführlicher berichtet wird, eine kurze Mittheilung zu machen.

Ich habe unter Anderen auch schwefelhaltige Verbindungen zur Untersuchung herangezogen und bin bei den theoretischen Erwägungen von den drei Xylylsulfhydraten, $(o, m, p)\text{-C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{SH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SH} \end{array}\right\rangle$, ausgegangen. Es galt festzustellen, wie gross bei einer nach der Gleichung

$$(o, m, p)\text{-C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{SNa} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SNa} \end{array}\right\rangle + \text{Br} \text{---} (\text{CH}_2)_x \text{---} \text{Br} = \text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \end{array}\right\rangle (\text{CH}_2)_x + 2 \text{BrNa}$$

verlaufenden Reaction bei wachsender Gliederzahl der Widerstand gegen den Ringschluss sei. Von Interesse war es ferner, die Frage auf aromatische Dibromide auszuweihen, zumal da in den drei Xylylenbromiden leichter zugängliche Dibromide mit 4, 5 und 6 Kohlenstoffatomen als in der Fettreihe vorliegen; es war unter Anderem zu entscheiden, ob die Einwirkung von *p*-Xylylsulfhydrat auf *p*-Xylylenbromid nach der Gleichung



einen 14-gliedrigen Ring entstehen lässt.

Gemeinsam mit Hrn. stud. Sevin habe ich folgende Versuche angestellt.

Die drei (*o*, *m*, *p*)-Xylylenbromide wurden mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat in die entsprechenden Sulfhydrate übergeführt.



o-Xylylsulfhydrat ist ein weisser, geruchloser, krystallinischer Körper vom Schmp. 45–46° und Sdp. 160° (20 mm); es ist in Alkohol, Aether leicht löslich, in Petroläther schwer löslich.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}_2$. Ber. C 56.47, H 5.88.

Gef. » 56.12, » 5.94.

m-Xylylsulfhydrat ist ein dünnflüssiges Oel, das bei 157° (15 mm) siedet und schwachen mercaptanartigen Geruch zeigt.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}_2$. Gef. C 56.47, H 5.93.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1368, 1375.

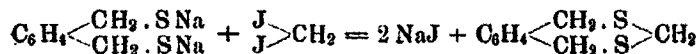
p-Xylylsulfhydrat ist ein weisser, krystallinischer, schwach aromatisch riechender Körper vom Schmp. 46 — 47° und Sdp. 156° (12 mm); er verhält sich den Lösungsmitteln gegenüber wie die Ortho-Verbindung.

$C_8H_{10}S_2$. Gef. C 56.25, H 5.97.

Einwirkung von Methylenjodid auf die Natriumsalze der Xylylsulfhydrate.

Alkoholische Lösungen der drei Xylylsulfhydrate wurden mit alkoholischen Lösungen von Natriumalkoholat und Methylenjodid versetzt. Die Reactionen verlaufen unter Wärmeentwicklung und führen zu zähflüssigen Körpern. Die Reinigung ergab zum Theil weisse, amorphe Körper, zum Theil farblose Krystalle.

Der Process verläuft nach den bisherigen Beobachtungen nach der Gleichung



man gelangt zu geruchlosen Mercaptalen, die eine ringförmige Verkettung von 7, 8 und 9 Atomen aufweisen.

o-Xylylenmethylenmercaptopal ist ein farblos, krystallinischer Körper vom Schmp. 152—153°, der sich leicht in Chloroform und Benzol löst.

$C_9H_{10}S_2$. Ber. C 59.34, H 5.49, S 35.16.

Gef. » — , » — , » 35.36.

m-Xylylenmethylenmercaptopal, ist ein weisser, amorpher Körper vom Schmp. 74—75°, der sich in Chloroform ziemlich leicht löst.

$C_9H_{10}S_2$. Gef. C 59.35, H 5.52.

p-Xylylenmethylenmercaptopal ist ein weisser, amorpher Körper vom Schmp. 152°, der sich nur schwer in Chloroform löst.

$C_9H_{10}S_2$. Gef. C 59.00, H 5.63, S 35.40.

Ich beabsichtige, die erwähnten und ähnliche Sulfhydrate in Sulfide, Sulfone etc. überzuführen und die mit Methylenjodid ausgeführte Reaction auf Aethylenbromid, Trimethylenbromid, Xylylenbromid und andere Halogenverbindungen auszudehnen.

116. Paul Cohn und Siegf. Tauss: Ueber Acetessigsäurementhylester.

[Aus dem III. chem. Universitätslaboratorium des Prof. Dr. Ed. Lippmann in Wien.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Wie der Eine von uns vor Kurzem in einer vorläufigen Mittheilung berichtete¹⁾, reagirt Menthol (Schmp. 42°) auf Acetessigsäureäthylester unter Alkoholaustritt beim Erhitzen beider Körper auf 140–150° während 4 Stunden. Das in weissen Nadeln krystallisirende Product vom Schmp. 30–32° und Sdp. 145° bei 9 mm wurde durch eine Verbrennung als der Menthylester der Acetessigsäure erkannt: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{COO} \cdot \text{M}$ (M = Menthylrest).

Gegenstand unserer vorliegenden Untersuchung war das Verhalten dieses Körpers gegen die den Acetessigsäureäthylester genau charakterisirenden Reagentien. Das in der genannten Arbeit schon analysirte und kurz erwähnte Hydrazid, Schmp. 81–83°, das in glatter Reaction und in ergiebiger Ausbeute erhalten wurde, fesselte vor Allem unsere Aufmerksamkeit, da wir vermuthen durften, dass der Eintritt der physiologisch so bedeutsamen Componente, des Menthols, in die Muttersubstanz des Antipyrins, dieser eine vielleicht erhöhte physiologische Wirkung verleihen würde. Eine der Arbeit Nef's²⁾ entnommene Modification der Darstellung des — wie Nef

überzeugend nachweist — Hydrazids, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{COO} \cdot \text{M}$
 $\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, führte

zu dem analogen Körper. Wir erhielten so das Hydrazid als weissen, krystallinischen Niederschlag. Aus Weingeist umkrystallisirt, gab er schöne monokline Krystalle (Schmp. 82–83°). Das Hydrazid wird, namentlich in Lösung, an der Luft durch Oxydation bald gelb gefärbt. Auch in festem Zustande ist es ziemlich unbeständig; man kann es daher kaum länger als 4–5 Tage unzersetzt aufbewahren. Nach dieser Zeit ist meist totale Rothfärbung eingetreten, und im Verlaufe von 8–10 Tagen hat es sich ganz in ein rothbraunes Oel verwandelt, dessen Gegenwart schon bei der Darstellung von uns beobachtet wurde. Dieser Umstand hinderte auch die Bestimmung und Messung der Krystalle zum Theil, worüber Hr. Hofrath Prof. V. v. Lang uns Folgendes berichtet:

»Die tafelförmigen Krystalle sind Combinationen eines Prismas mit der Endfläche, ohne dass weitere Flächen daran constatirt werden konnten. Da sie in das monoklinische System gehören, wofür auch das optische Verhalten

¹⁾ Wiener Monatshefte, Februar 1900.

²⁾ Ann. d. Chem. 266, 76 ff.

spricht, so bieten sie zu wenig Winkel zur vollkommenen Ermittlung der Elemente. Es konnte daher nur bestimmt werden $a:b = 0.9456:1$, $a:c = 84^{\circ}51'$.

Physiologisches Verhalten.

Hr. Dr. Alois Kreidl, Assistent am physiologischen Institute des Hrn. Prof. Sigm. Exner, hatte die Freundlichkeit, eine Reihe von Versuchen mit dem Mentylester sowie dem Hydrazid anzustellen, über deren Ergebnisse er uns Folgendes mittheilt:

»Das Präparat (Acetessigsäurementylester) wirkt in Dosen von ca. 0.005 g Sbst. auf 1 g Körper-Substanz bei Kaltblütern letal. Es hat eine ausgesprochene lähmende Wirkung; die Erregbarkeit nimmt sehr ab, der Tod tritt unter der Erscheinung der Respirationslähmung ein; das Herz schlägt noch viele Stunden fort, nachdem die Athmung bereits aufgehört hat.

Die Erregbarkeit der peripheren Nerven für elektrische Reize ist im Vergleich zu normalen Thieren herabgesetzt. Der Angriffspunkt des Giftes ist das Centralnervensystem, wahrscheinlich das Athmungscentrum im verlängerten Mark; grosshirnlose Frösche erliegen dem Gifte etwas schneller.

Auch bei Warmblütern wirkt das Gift in der gleichen Weise; 0.5 g per Kilogr. Körpergewicht intravenös eingebracht, bewirkt nach einigen Stunden den Tod des Thieres; derselbe tritt ebenfalls unter den Zeichen der Lähmung des Athmencentrums ein. Auch hier ist die elektrische Erregbarkeit der peripheren Nerven etwas herabgesetzt. Die Athmung wird erst für kurze Zeit beschleunigt, um dann immer mehr und mehr sich zu verlangsamen, bis sie schliesslich gänzlich sistirt, während das Herz noch weiter schlägt. Der Blutdruck wird bei der intravenösen Injection herabgesetzt, wohl weniger als Ausdruck einer directen Wirkung auf das Gefässnervencentrum, als indirecte Folge der Einwirkung auf die Athmung. In alkoholischer Lösung bewirkt das Präparat eine geringe Herabsetzung der Körpertemperatur, doch dürfte dieselbe mehr auf Rechnung des Lösungsmittels zu setzen sein.

Das Hydrazid des Acetessigsäurementylesters hat im Grossen und Ganzen die gleichen Eigenschaften wie das vorstehende Präparat, doch sind die Wirkungen wegen der hohen Schmelztemperatur und der Unlöslichkeit in Wasser und stark verdünntem Weingeist noch schwerer zu überblicken. Beide Präparate wirken ähnlich wie Menthol.«

Bacteriologisches Verhalten.

Hr. Dr. Grassberger, Assistent am hygienischen Institute der k. k. Universität Wien, macht hierüber die nachfolgenden Mittheilungen:

»Die beiden zur Untersuchung gelangten Substanzen A = Acetessigsäurementylester, B = Hydrazid des Acetessigsäurementylesters zeigen folgendes Verhalten:

a) Eine nennenswerthe keimtödtende oder entwicklungshemmende Wirkung der flüchtigen Antheile konnte bei Versuchen, in welchen Bacterienculturen in geschlossenen Gefässen diesen andauernd ausgesetzt waren, nicht festgestellt werden.

g) Wurden dagegen Bacterionreinculturen mit den durch Erwärmen verflüssigten und auf 37° abgekühlten Substanzen durch Zusammenmischen in innigen Contact gebracht, so zeigten die aus der Masse bereits nach 5 Minuten angelegten Culturen kein Wachstum, wenn beispielsweise Culturen von *Staphylococcus pyogenes aureus* zur Anwendung gelangten und Substanz A.

Substanz B und *Staph. pyog. aur.* in der gleichen Weise behandelt, zeigten noch nach 1/4 Stunde Entwicklung des *st. p. aureus* *Bac. megather.* wurde von beiden Substanzen bereits nach kurzer Zeit bei der angegebenen Versuchsordnung abgetötet. *Bac. proteus vulgaris* zeigte dagegen noch nach 1/2-stündiger Einwirkung unvormindertes Wachstum (bei Verwendung von Subst. A und Subst. B). Berücksichtigt man insbesondere das unter « angegebene Verhalten, ferner den Umstand, dass auch bei der unter β geschilderten Versuchsordnung trotz inniger Berührung mit den concentrirten Substanzen eine Keimtötung nicht in allen Fällen in kurzer Zeit erfolgte, so lässt sich annehmen, dass beide Substanzen nur bei directem Contacte bacterientödtend wirken, B weniger als A, wenn auch eine genaue quantitative Feststellung bei dem physikalischen Verhalten (Weingeist-Schwerlöslichkeit, resp. Wasser-Unlöslichkeit, verhältnissmässig hoher Schmelzpunkt) auf grosse Schwierigkeiten stösst.»

Aus dem genannten, dem Acetessigsäureäthylester entsprechenden Hydrazid erhielt Nef durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure einen α-Methyl-Indolcarbonsäureester, indem ein Molekül Ammoniak abgespalten wird.

Alle Versuche, auf dieselbe Art zu dem α-Methyl-Indolcarbonsäurementhylester zu gelangen, schlugen fehl, obgleich durch die Fichtenspahnreaction die Entstehung eines Indols nachgewiesen wurde. Der aus Wasser sich ausscheidende Niederschlag des in Schwefelsäure gelösten Hydrazids verfärbte sich jedoch und gab kein einheitliches Product.

Durch Oxydation des Hydrazids mit gelbem Quecksilberoxyd erhielten wir ein rothes, amorphes Product, welches wahrscheinlich den entsprechenden Azokörper, $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{C}}{\underset{\text{OH} \cdot \text{COO} \cdot \text{M}}{\text{N} : \text{N}}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, darstellt. Doch gelang es uns nicht, den Körper analysenrein zu erhalten, obwohl genau die Vorschrift Nef's befolgt wurde. Das durch den Menthylrest beschwerte Molekül scheint eher Gleichgewichtsstörungen zu erleiden und demnach zersetzlicher zu sein als der Aethylester.

Die Anlagerung von nascirender Blausäure führte dagegen zu einem gut charakterisirten Cyanhydrin. Mit der ätherischen Lösung von 5 g Acetessigsäuremethylester wurde die auf ein Molekül berechnete Menge gepulverten reinen Cyankaliums überschichtet. Unter guter Kühlung wurde hierauf die genau gewogene Menge stark rauchender Salzsäure mittels Tropftrichter langsam und unter stetigem Rühren zufließen gelassen. Nach beendeter Reaction wurde die ätherische Lösung von dem breiigen Niederschlag abgossen und 2 Tage über

Chlorcalcium stehen gelassen, vom Aether abdestillirt und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Nach einigen Tagen schieden sich aus dem farblosen Oel weisse, glänzende Nadelchen aus, die am Thonteller von anhaftender Flüssigkeit befreit und aus weingeistiger Lösung mit wenig Wasser ausgespritzt wurden. Die so erhaltenen, verfilzten, weissen Nadelchen zeigten keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei 73° beginnen sie zu schmelzen, bei 76° sind sie ganz verflüssigt, indem eine weisse Trübung auftritt. Dass diese Trübung vom Krystallwasser¹⁾ herrührt, bestätigt uns die Analyse.

0.1492 g Sbst.: 0.3583 g CO₂, 0.1174 g H₂O. — 0.2143 g Sbst.: 0.5161 g CO₂, 0.1781 g H₂O.

$2[C_{11}H_{15}NO_3] + H_2O$. Ber. C 65.21, H 9.42.

Gef. » 65.49, 65.65, » 8.7, 9.23.

Der Körper ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich; durch Säuren oder Alkalien wird die zugehörige Carbonsäure nicht erhalten, da eine Verseifung des Esters selbst zunächst vor sich geht. An der Luft hält er sich in absolut reinem Zustande unverändert.

Das Natriumsalz des Esters wurde sehr leicht nach allen jenen Methoden erhalten, die für die Darstellung des gewöhnlichen Natrium-Acetessigesters angegeben sind. In trockenem Zustande bildet es rein weisse, öfter gelblichweise Krystallklumpen, die an der Luft oder durch Wasser sofort zerfliessen und theils den Ester, theils weitere Zersetzungsproducte liefern. In Benzol und Aether sehr wenig löslich, in Chloroform leichter löslich, doch färbt sich die Chloroformlösung sehr bald röthlich, wahrscheinlich unter Bildung der Oxyvitinsäure wie dies beim Natracetessigsäureäthylester beobachtet wurde.

Die Einwirkung von Jodalkylen (wie Aethyljodid), Benzoyl- und Acetyl-Chlorid konnte wohl bei gewöhnlicher Temperatur auf trockenem Natracetmenthylester unter Austritt von Halogen-natrium beobachtet werden, doch hinderten anhaftende geringe Oelmengen die Krystallisation der Producte. Da eine Reindarstellung dieser Körper grossen Schwierigkeiten begegnete, die eben abgeschlossene physiologische Untersuchung zugleich ergab, dass wegen der geringen physiologischen Wirkung der untersuchten Substanzen deren Verwendung in grösserem Maassstabe nicht zu erwarten steht, schlossen wir die Versuche ab, umsomehr, als selbst die sonst so glatte Einwirkung von Jod auf unseren Natracetmenthylester nicht das gewünschte Resultat (Diacetbernsteinsäureester) erbrachte.

Wien, 27. Februar 1900.

¹⁾ Durch Einwirkung wasserfreier (nicht nascirender) Blausäure gelang es uns nicht, ein krystallwasserfreies Cyanhydrin zu erhalten.

117. L. Tschügäeff: Ueber die Umwandlung von Carvon in Limonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des bacteriologischen Instituts der Universität Moskau.]

(Eingeg. am 2. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Trotzdem die nahen Beziehungen, welche zwischen Carvon und Limonen existiren, seit geraumer Zeit bekannt geworden sind¹⁾, konnte bis jetzt nur die Umwandlung von Limonen in Carvon thatsächlich ausgeführt werden. Die Rückverwandlung von Carvon in Limonen wollte dagegen auf keinem Wege, wenigstens nicht in einigermaassen glatter Reaction, gelingen.

So erhielten Wallach, Kruse und Kerkhoff aus activem Dihydrocarveol durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Wasserabspaltung lediglich ein Isomerisationsproduct, das Terpinen²⁾. Andererseits führte die Einwirkung von Natriumnitrit auf optisch actives, salzsaures Dihydrocarvylamin (aus Carvon dargestellt) zu inactivem Dipenten³⁾. Da dieser Kohlenwasserstoff bekanntlich die racemische Modification des Limonens vorstellt, und da er auch bei verschiedenen anderen Gelegenheiten als Secundärproduct auftreten kann, so haben wir es auch in diesem Falle mit einer Umlagerung zu thun, welche die Verwendung der betreffenden Reaction für etwaige Constitutionsbestimmungen unzulässig macht.

Ein Uebergang von Carvon zu optisch activem Limonen kann hingegen verhältnissmässig leicht mit Hilfe der von mir kürzlich beschriebenen Xanthogenmethode⁴⁾ verwirklicht werden. Als Ausgangsproduct benutzte ich hierzu ein optisch actives Dihydrocarveol, welches aus Rechts-carvon durch Reduction mit metallischem Natrium nach Wallach dargestellt wurde und folgende Eigenschaften besass: $d_4^{20} = 0.9274$, (nach Wallach: $d^{20} = 0.927$) und $[\alpha]_D = +30.56^\circ$. Dasselbe wurde, genau wie für die entsprechende Mentholverbindung angegeben, auf Dihydrocarvylxanthogensäuremethylester, $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CS \cdot SCH_3$, verarbeitet. Letztere Verbindung wurde schliesslich als gelbliches, dickflüssiges Oel erhalten, welches selbst in vacuo nicht unzersetzt siedete und bisher noch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Auf seine weitere Reinigung habe ich deshalb verzichtet, und es wurde als solches der trocknen Destillation unterworfen. Nach sorgfältiger Reinigung durch Kochen über metallischem Natrium wurde ein Kohlenwasserstoff von zartem

¹⁾ Goldschmidt, diese Berichte 17, 1577. O. Wallach, Ann. d. Chem. 245, 246, 270.

²⁾ Ann. d. Chem. 275, 110.

³⁾ ibid.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 3332.

citronenähnlichem Geruch erhalten, welcher die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ablenkte und von 172—176° siedete. Aus demselben liessen sich unschwer durch zweimaliges Fractioniren zwei Fractionen abscheiden: 1. 172—173.5° und 2. 174—176°. Die zweite Fraction, welche etwa $\frac{1}{4}$ der gesammten Menge des rohen Kohlenwasserstoffs ausmachte, wurde nach dem kürzlich von Godlewsky und Rojanowitsch¹⁾ angegebenen Verfahren mit Brom in ätherisch-amyloalkoholischer Lösung behandelt, und nach 24 Stunden die entstandenen Krystalle von der anhaftenden Mutterlauge durch Absaugen und Ausstreichen auf Thonplatten befreit. Die Ausbeute an dem Rohproduct betrug etwa 70 pCt. des angewandten Kohlenwasserstoffs.

Nach Umkrystallisiren aus heissem Essigester zeigte die nunmehr schneeweisse und vollständig geruchlose Substanz den richtigen Schmelzpunkt des Limonentetrabromids 104—105°. Auch die Brombestimmung (nach Carius) lieferte auf einen nach $C_{10}H_{16}Br_4$ zusammengesetzten Körper stimmende Zahlen:

$C_{10}H_{16}Br_4$. Ber. Br 70.34. Gef. Br 70.18.

Schliesslich wurde die Identität unserer Substanz mit Limonentetrabromid noch durch polarimetrische Untersuchung bestätigt. Für eine Benzollösung ($c = 9.45$ und $t = 20^\circ$) ergab sich die Zahl $[\alpha]_D = -72.56^\circ$. Nach Wallach und Conrad²⁾ beträgt die Linksdrehung des *d*-Limonentetrabromids $[\alpha]_D = -73.45^\circ$. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass wir es hier mit dem Tetrabromid des *l*-Limonens zu thun haben, welches Letztere nach den Untersuchungen Wallach's auch wirklich dem Rechts-carvon entsprechen soll.

Nun lässt sich aber nach der kürzlich veröffentlichten Arbeit von Godlewsky und Rojanowitsch³⁾ das Limonentetrabromid leicht durch die Einwirkung von Zinkstaub in Alkohollösung zu Limonen reduciren.

Es ist damit die Möglichkeit gegeben, aus dem obigen Rohlimonen durch die Darstellung des krystallisirten Tetrabromids reines Limonen in Substanz abzuscheiden, wodurch die Aufgabe, Carvon in optisch einheitliches Limonen überzuführen, endgültig gelöst werden kann.

Besonderes Interesse bietet noch die erwähnte, niedriger siedende Fraction des Rohlimonens. Dieselbe dreht noch stärker nach rechts als das reine Limonen und scheint kein krystallisirtes Tetrabromid zu liefern. Weitere Versuche sollen entscheiden, ob hier wirklich ein neues Isomeres des Limonens vorliegt.

¹⁾ Journ. der Russischen phys.-chem. Gesellschaft 30, No. 2.

²⁾ Ann. d. Chem. 252, 141.

³⁾ loc. cit.

118. J. Moschner: Zur Kenntniss des Hydrindens und über ein neues Oxyhydrinden.

[Mittheilung aus der chemischen Fabrik von Friedr. Witte, Rostock resp. Bramow bei Rostock.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

Bei der Verarbeitung von Rohcamol auf reines Pseudocumol nach der Methode von Jacobsen (Ann. d. Chem. 184, 199) wurden die von der auskrystallisirten Pseudocumolsulfonsäure erhaltenen Mutterlaugen behufs Gewinnung des darin enthaltenen Mesitylens mit Kalkmilch gesättigt und die erhaltene Calciumsalzlösung mit Sodalösung umgesetzt. Nach dem Concentriren dieser Natriumsalzlösung schieden sich beim Erkalten, wie ich wiederholt, zuerst schon vor 6 Jahren, bemerkt habe, zweierlei Krystalle, dicke, compacte und dünne, blättrige Krystalle, aus. Ein Theil der compacten Krystalle mit Schwefelsäure erhitzt, gab einen Kohlenwasserstoff, welcher erst über 170° zu sieden begann, also Mesitylen wohl kaum und Pseudocumol nur noch in geringen Mengen enthalten konnte. Ich glaubte eventuell unreines Hemellithol unter Händen zu haben. Eine Probe des sulfonsauren Natriumsalzes in Wasser gelöst, gab aber nicht mit Chlorbaryumlösung das für das Hemellithol so charakteristische, schwer lösliche Baryumsalz, sondern die Lösung blieb vollkommen klar. Nun wurden sämmtliche derben Krystalle von den blättrigen Krystallen so gut wie möglich mechanisch getrennt und Erstere für sich aus heissem Wasser, in welchem sie leicht löslich sind, umkrystallisirt. Beim Erkalten krystallisirten nur noch ganz einheitliche dicke, kurze Säulen aus. Erst beim Eindampfen der letzten Mutterlauge wurde wieder etwas von obigem Salzgemisch erhalten. Die nun zuerst erhaltenen dicken, kurzen Säulen wurden nun noch zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei schön ausgebildete, säulenförmige Krystalle erhalten wurden, welche beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure wie auch beim Erwärmen unter Wasserverlust verwitterten. Beim Liegen an der Luft zeigten die Krystalle keine Veränderung. Aus einem Theile dieses Salzes wurde nun wieder durch Erhitzen mit Schwefelsäure der Kohlenwasserstoff abgesprengt. Der Letztere zeigte nach dem Waschen mit Sodalaug und Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium bei der Destillation über Natrium den Sdp. $177-178^{\circ}$ (i. D.), ($174-175^{\circ}$ uncor.). — Bei der Bestimmung sämmtlicher Siedepunkte wurde ein verkürztes Geissler'sches Thermometer verwendet, wobei der ganze Quecksilberfaden sich im Dampf befand. Die uncorrigirten Siedepunkte resp. Schmelzpunkte sind nach einem Geissler'schen Thermometer angegeben, wobei der Quecksilberfaden nur bis gegen 0° erwärmt war.

Bei der Verbrennung des bei 177–178° (i. D.) siedenden Kohlenwasserstoffes wurden folgende Werthe gefunden:

C 91.39, 91.28, H 8.67, 8.80.

Diese Zahlen stimmen aber sehr gut für Hydrinden, C_9H_{10} , wofür sich für C 91.53 und für H 8.47 pCt. berechnen.

Das Hydrinden ist zuerst von Krämer und Spilker (diese Berichte 23, 3281) aus Inden dargestellt worden und von denselben Forschern (diese Berichte 29, 561, ohne Angabe, wie es gewonnen wurde) im Theeröl aufgefunden worden.

Das obige, in kurzen, dicken Säulen krystallisirende Natriumsalz musste also hydrindensulfonsaures Natrium sein, und da es direct aus dem Rohcumol, nachdem Letzteres durch Schütteln mit Schwefelsäure, so lange sich feste Bestandtheile abschieden, von Cumaron und Inden befreit war, durch Lösen in Schwefelsäure gewonnen war, musste das Hydrinden als solches im Rohcumol vorhanden gewesen sein. Ich bemerke noch, dass ich aus 30 kg Rohcumol (Sdp. ca. 163–173°) ca. 1.5 kg reines krystallisirtes hydrindensulfonsaures Natrium gewonnen habe, entsprechend 700 g Hydrinden, also ca. 2 1/4 pCt. des Rohcumols. Hydrindensulfonsaures Natrium ist direct aus Hydrinden, welches aus Inden gewonnen war, schon früher von Spilker (diese Berichte 26, 1540) dargestellt worden. Es ist dort angegeben, dass das hydrindensulfonsaure Natrium, dessen Sulfamid bei 135° schmilzt, mit 4 Mol. Wasser krystallisirt, von dem schon 3 Mol. an trockner Luft entweichen. Ich habe mein hydrindensulfonsaures Natrium wenigstens immer einen Tag an der Luft liegen lassen, bevor ich eine Wasserbestimmung ausführte. Eine Verwitterung zeigte das Salz nicht. Erhalten wurden 19.96 pCt., ein anderes Mal 19.88 pCt. Wasser. Auch nachdem das Salz 5 Tage an der Luft gelegen hatte, wurde derselbe Krystallwassergehalt gefunden. Hydrindensulfonsaures Natrium mit 3 Mol. Wasser $C_9H_9SO_3Na + 3H_2O$ verlangt 19.70 pCt. Wasser, was also mit den gefundenen Zahlen ganz gut stimmt. Ein Theil des Salzes wurde nun nochmals umkrystallisirt. Sowohl die zuerst ausgeschiedenen, als auch die aus der letzten Mutterlauge erhaltenen Krystalle hatten immer den für das Salz $C_9H_9SO_3Na + 3H_2O$ stimmenden Wassergehalt.

Wiederholt hatte ich die Beobachtung gemacht, dass heisse, nicht zu concentrirte Lösungen des hydrindensulfonsauren Natriums beim Erkalten zuerst nadelförmige Krystalle abschieden, welche sehr bald in die anderen säulenförmigen Krystalle übergingen. Als sich wieder einmal diese Nadeln abgeschieden hatten, wurde die noch etwas warme Lauge schnell abgossen, die Krystalle mit Wasser abgospült und centrifugirt. Beim Liegen dieser Krystalle an der Luft zeigte sich aber bald ein Verwittern derselben. Es wurde sofort eine Wasserbestimmung ausgeführt, welche 23.70 pCt. Wasser ergab. Das Salz

$C_9H_9SO_3Na + 4H_2O$ verlangt 24.65 pCt. Wasser. Dasselbe wird also das von Spilker beschriebene gewesen sein. (Derselbe fand 24.0 pCt. Wasser).

Mit Phosphorpentachlorid erhielt ich aus dem hydrindensulfonsauren Natrium ein festes, bei 47° schmelzendes Sulfonchlorid. Mit wässrigem Ammoniak erhielt ich aus Letzterem ein Sulfamid, welches aus heissem Wasser in schönen, weissen, glänzenden Blättchen krystallisirt, welche den Schmp. 135° (uncorr.) haben. Dieses stimmt also mit dem von Spilker dargestellten Sulfamid (diese Berichte 26, 1540) der vorläufig daselbst mit β bezeichneten Sulfonsäure des Hydrindens überein.

Constitutionsbestimmung.

Um nun zu constatiren, welche der beiden möglichen Sulfonsäuren vorlag, wurde versucht, das obiger Sulfonsäure entsprechende Phenol des Hydrindens darzustellen, um durch Oxydation dieses resp. seines Methyläthers zu einem Derivat der Phtalsäure zu gelangen, welches dann die Constitution ergeben musste.

Oxyhydrinden.

Ein Theil hydrindensulfonsauren Natriums wurde gepulvert, aber nicht entwässert, und in die 3—4-fache Gewichtsmenge geschmolzenen Aetzkalis eingetragen. Unter fortwährendem Rühren schied sich bald oben eine dunklere Phenolkaliumschicht ab. Sobald diese Schicht sich nicht mehr zu vermehren schien, wurde die Schmelze unterbrochen und schnell abgekühlt. Durch Lösen der Schmelze in Wasser, Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure und Destillation mit Wasserdämpfen erhielt ich ein durch schweflige Säure etwas gelblich gefärbtes Oel, das bald krystallinisch erstarrte.

Aus der heissen, wässrigen Lauge schied sich beim Erkalten noch ein beträchtlicher Theil des Phenols in dünnen, weissen Nadelchen ab. Das Oxyhydrinden wurde nun destillirt. Es siedet unzersetzt bei 248° (uncorr.). Da es noch etwas gefärbt war, wurde es aus heissem Petroläther, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt. Es bildete dann schöne, weisse Nadeln vom Schmp. 55° . Der Siedepunkt des reinen Oxyhydrindens liegt bei 255° (i. D.), bei 760 mm. Bei vorsichtig geleiteter Kalischmelze erhielt ich über 50 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Oxyhydrinden. Es riecht phenolartig, aber nicht unangenehm. In heissem Wasser ist es ziemlich, in kaltem etwas löslich. Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung zuerst eine schwach bläuliche Färbung, worauf bald Trübung eintritt, welche auf Zusatz von Alkohol verschwindet. In Aether und Alkohol ist das Oxyhydrinden sehr leicht löslich. In heissem Petroläther löst es sich ziemlich leicht. In kalter, concen-

trirter Schwefelsäure löst es sich unter schwacher Gelbfärbung. Beim schwachen Erwärmen wird die Lösung rosa, dabei bildet sich eine Phenolsulfonsäure, welche ein leicht lösliches Baryumsalz bildet. Beim stärkeren Erwärmen wird die Lösung prachtvoll carminroth und bei noch stärkerem Erhitzen unter Entweichen von Schwefelgas (wahrscheinlich geht dabei das Hydrinden in Inden über) schön indigoblau.

$C_9H_{10}O$. Ber. C 80.59, H 7.46.
Gef. » 80.16, » 7.46.

Beim Eintropfen der für die Bildung von C_9H_9BrO berechneten Menge Brom in die kalt gehaltene, absolut ätherische Lösung des Oxyhydrindens entwichen Bromwasserstoffdämpfe und nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb ein schwach gefärbtes Oel von bromphenolähnlichem, aber nicht unangenehmem Geruch. Beim Versuch, dieses Bromoxyhydrinden zu destilliren, trat starke Zersetzung unter Abgabe von Bromwasserstoffdämpfen ein. Wahrscheinlich war das Brom in den Cyclopentadienkern eingetreten.

Bei einem Versuch, das Oxyhydrinden mit verdünnter Salpetersäure zu oxydiren, trat vollständige Verkohlung ein. Von übermangansaurem Kalium wurde das Oxyhydrinden (in alkalischer Lösung) zu Oxalsäure oxydirt. Nun wurde versucht, den Methyläther dieses Oxyhydrindens darzustellen.

Oxyhydrindenmethyläther.

Beim Erhitzen von Oxyhydrinden mit den berechneten Mengen Aetznatron und methylschwefelsaurem Kalium in concentrirter, wässriger Lösung während 2 Stunden zum Sieden hatte sich an der Oberfläche ein Oel abgeschieden. Dasselbe wurde mit Wasserdämpfen destillirt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium destillirt. Es siedete bei $233-234^\circ$ (i. D.). Aus 5 g Oxyhydrinden wurden 4 g gewonnen.

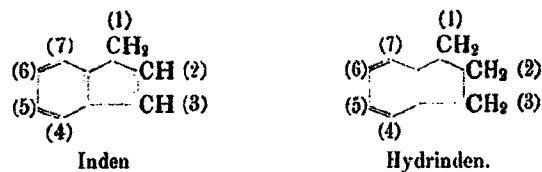
$C_9H_9.OCH_3$. Ber. C 81.08, H 8.11.
Gef. » 80.84, » 8.01.

Der Oxyhydrindenmethyläther bildet eine lichtbrechende, stark aromatisch riechende Flüssigkeit. Von Schwefelsäure wird er beim schwachen Erwärmen sulfonirt.

Auch der Oxyhydrindenäthyläther wurde dargestellt; er bildet eine bei 246° (i. D.) siedende Flüssigkeit, von etwas schwächerem Geruch als der Methyläther. Beim schwachen Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird er auch sulfonirt. Wasser scheidet eine gegen 100° schmelzende Sulfonsäure ab, welche beim etwas stärkeren Erwärmen unter denselben Farberscheinungen, wie sie beim Erhitzen des Oxyhydrindens mit concentrirter Schwefelsäure erwähnt sind, zersetzt wird.

Durch Oxydation des Hydrindenmethyläthers wurde nun versucht, zu einer Methoxyphthalsäure zu gelangen. Mit der gewöhnlich verdünnten Salpetersäure (1 Th. Säure, spec. Gew. 1.38, und 3 Th. Wasser) trat vollstündige Verkohlung ein. Mit Kaliumpermanganat wurde auch kein entscheidendes Resultat erzielt. Nun wurde nochmals Salpetersäure, aber ganz verdünnte angewendet. $1\frac{1}{2}$ g Oxyhydrindenmethyläther wurden mit 150 g verdünnter (5 pCt. HNO_3) Salpetersäure $1\frac{1}{2}$ Tage unter häufigem Umschütteln auf dem Dampfbade schwach erwärmt. Es hatte sich nun nur etwas, ca. $\frac{1}{9}$ g, kohlige Masse abgeschieden, der Rest war in Lösung gegangen. Die Lösung wurde eingedampft und durch wiederholten Zusatz von Wasser und wiederholtes Eindampfen von der Salpetersäure befreit und der zurückbleibende syrupartige Rückstand, da er nicht krystallisiren wollte, der Sublimation unterworfen. Es wurden lange, etwas gelblich gefärbte Nadeln erhalten, die gegen 90° schmolzen. Durch Kochen mit Wasser wurde ein Theil des Sublimats in Lösung gebracht. Die Lösung gab mit Eisenchlorid die für beide Methoxyphthalsäuren verlangte gelbe Fällung. Ein anderer, etwas grösserer Theil des Sublimats wurde in geschmolzenes Aetzkali eingetragen und einige Sekunden im Schmelzen erhalten, um die Methylverbindung zu zersetzen. Durch Uebersättigung der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether wurde nach dem Abdunsten des Letzteren eine Säure erhalten, deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid eine röthlich-gelbe Färbung gab. Durch Erhitzen einer Spur dieser Säure mit etwas Resorcin während kurzer Zeit auf ca. 200° wurde eine rothgelbe Schmelze erhalten, welche sich in Wasser unter Zusatz einer Spur Natronlauge mit schön grüngelber Fluorescenz löste. Diese Reactionen stimmen also mit der 4-Oxyphthalsäure überein.

Zur Unterscheidung der isomeren Inden- resp. Hydrinden-Derivate schlage ich, ähnlich der schon früher von R. Störmer (Habilitationsschrift, Rostock 1897) zur Unterscheidung der isomeren Cumarone vorgeschlagenen Nomenclatur, folgende Bezeichnungen vor:



Ich bezeichne die Kohlenstoffatome mit dem CH_2 des Indens beginnend der Reihe nach in der Richtung des Uhrzeigers mit den Zahlen 1 bis 7 in fortlaufender Reihenfolge.

Hiernach sind 4 Oxyhydrindene (zwei im Benzolkern und zwei im Cyclopentadienkern) möglich, nämlich:

- | | |
|---------|--------------|
| 1 (-3-) | Oxyhydrinden |
| 2 | » |
| 4 (-7-) | » |
| 5 (-6-) | » |

Das von mir dargestellte Oxyhydrinden ist das 5-(6-)Derivat, während das von A. König (Ann. d. Chem. 275, 350) dargestellte als α -Oxyhydrinden benannte als 1-(3-)Oxyhydrinden danach zu bezeichnen wäre.

Hiernach sind also auch alle übrigen beschriebenen Verbindungen, der Oxyhydrindenäthyläther, der Oxyhydrindenmethyläther, das hydrindensulfonsaure Natrium, sein Sulfochlorid und das bei 135° schmelzende Sulfonamid als 5-(6-)Derivate des Hydrindens zu bezeichnen.

Um die Reactionen der 4-Methoxyphthalsäure resp. 4-Oxyphthalsäure, die aus dem 5-(6-)Oxyhydrindenmethyläther gewonnen waren, mit den Reactionen der 3- resp. 4-Oxyphthalsäure und der 3- resp. 4-Methoxyphthalsäure, aus Körpern von bekannter Constitution gewonnen, zu vergleichen, ging ich vom *o-o*-Xylenol resp. *a-o*-Xylenol, welche mir gerade zur Verfügung standen, aus. Da die Aether dieser Xylenole noch nicht beschrieben worden sind, theile ich deren Eigenschaften mit.

Der *o-o*-Xylenolmethyläther, aus reinem *o-o*-Xylenol (Sdp. 218° i. D.) durch Kochen mit Natronlauge und methylschwefelsaurem Kalium gewonnen, bildet eine bei gewöhnlicher Temperatur schwach, aber angenehm riechende, krystallinische Masse. Der Methyläther siedet bei 199° (i. D.) und schmilzt bei 29°. Er löst sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, aus welchen Lösungsmitteln er beim Verdunsten derselben in schönen Krystallen erhalten werden kann.

$C_9H_{12}O$. Ber. C 79.41, H 8.82.

Gef. » 79.15, » 8.74.

Ein Theil dieses Methyläthers wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumpermanganat in wässriger Lösung (4 proc.) oxydirt. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde eingedampft mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Ein Theil des nach dem Abdunsten des Aethers erhaltenen Rückstandes in Wasser gelöst, gab mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Ein anderer Theil wurde einige Secunden mit Kali geschmolzen. Nach der Uebersättigung der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure, Ausschütteln mit Aether und Abdunsten des Letzteren hinterblieb ein Rückstand, dessen wässrige Lösung mit Eisenchlorid die für die 3-Oxyphthalsäure so charakteristische kirschrothe Färbung gab.

Der Aethyläther des *o-o*-Xylenols siedet bei 212.5° (i. D.) (207° uncor.). Er ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, wird aber in der Kälte fest und schmilzt dann bei +10°. Er besitzt einen schwachen, aber angenehmen Geruch.

Der Methyläther des *o-o*-Xylenols, analog wie der des *o-o*-Xylenols dargestellt, bildet eine bei 204–205° (i. D.) siedende Flüssigkeit von stärkerem, nicht so angenehmem Geruch als der des *o-o*-Xylenolmethyläthers. Er riecht aber fast genau so wie der 5-(6-)-Oxyhydrindenmethyläther.

$C_9H_{12}O$. Ber. C 79.41, H 8.82.
Gef. » 78.98, » 8.84.

Der Aethyläther des *o-o*-Xylenols ist eine dem 5-(6-)-Oxyhydrindenäthyläther sehr ähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 218° (i. D.).

Durch Oxydation des *o-o*-Xylenolmethyläthers mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat wurde die 4-Methoxyphthalsäure erhalten. Dieselbe schmolz bei 140–146° unter Uebergang in das Anhydrid. Die geschmolzene, überhitzte und wieder erstarrte Säure schmolz genau bei 93° (vergl. Schall, diese Berichte 12, 829). Die wässrige Lösung des Hydrats gab mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung.

Verwandte man nur die zur Oxydation von einem CH_2 berechnete Menge Kaliumpermanganat, so wurde eine in kaltem Wasser schwer lösliche, aus heissem Wasser in schönen Nadeln krystallisierende Säure vom Schmp. 176° erhalten. Dieselbe wird wohl mit 5-Methoxyorthotoluylsäure (vergl. Schall, diese Berichte 12, 825) identisch sein.

Aus der 4-Methoxyphthalsäure wurde durch Schmelzen mit Kali die 4-Oxyphthalsäure gewonnen, deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid genau dieselbe röthlich-gelbe Färbung gab wie die aus dem 5-(6-)-Oxyhydrindenmethyläther gewonnene Säure. Durch Schmelzen der aus dem *o-o*-Xylenol dargestellten 4-Oxyphthalsäure mit Resorcin wurde die charakteristische Oxyfluoresceinreaction erhalten.

Auch durch längeres Schmelzen des 5-(6-)-hydrindensulfonsauren Natriums mit Kali, bis die sich zuerst bildende Oxyhydrindenkaliumschicht wieder verschwindet, kann man die Entstehung der 4-Oxyphthalsäure nachweisen. Dabei bildet sich aber leicht unter Kohlensäureverlust aus 4-Oxyphthalsäure eine bei ca. 200° schmelzende Säure (wohl Oxybenzoësäure). Eine Analyse dieser Säure gab folgende Zahlen:

Oxybenzoësäure. Ber. C 60.86, H 4.35.
Gef. » 60.68, » 4.85.

Am leichtesten gelingt der Constitutionsbeweis aber, wie ich später noch gefunden habe, direct durch Oxydation des hydrinden-

sulfonsauren Natriums mit Kaliumpermanganat. Auf 20 g Sulfosalz wurden 54 g Kaliumpermanganat verbraucht. Es bildet sich dabei 4-Sulfophthalsäure, welche beim Schmelzen mit Kali 4-Oxyphthalsäure giebt. Durch Uebersättigung der Kalischmelze mit verdünnter Schwefelsäure, Extraction mit Aether und Abdunsten des Letzteren erhält man einen Rückstand, welcher beim Erhitzen leicht ein aus weissen Nadeln bestehendes Sublimat giebt, das bei ca. 163° schmilzt. Daneben sind immer Spuren einer höher schmelzenden Säure — Oxybenzoesäure — vorhanden (vergl. Gräbe, diese Berichte 18, 1130). Die Säure giebt beim Krystallisiren aus Wasser ein bei ca. 180° schmelzendes Hydrat. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid die röthlich-gelbe Färbung, und durch Schmelzen der Säure mit Resorcin erhält man dann die Oxyfluoresceinreaction in ausgezeichneter Weise.

Sollte es mir gelingen, aus den Laugen von der Pseudocamsulfonsäure auch das 4-(7-)hydrindensulfonsaure Natrium abzuscheiden, will ich versuchen, daraus das 4-(7-)Oxyhydrinden zu gewinnen.

Bramow b. Rostock, im März 1900.

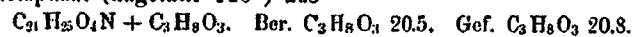
119. P. Petrenko-Kritschenko: Die Hydroxylaminderivate der Tetrahydropyronverbindungen.

[II. Mittheilung.]

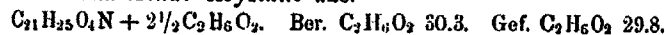
(Eingeg. am 5. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Unlängst¹⁾ berichtete ich über eine Reihe von Doppelverbindungen des *o*-Diäthoxydiphenyltetrahydropyronoxims mit verschiedenen organischen Substanzen — Verbindungen, in welchen auf ein Molekül des Oxims ein Molekül der anderen Substanzen kam. Durch diesen Typus wird die Form der von mir studirten Doppelverbindungen nicht erschöpft. Es giebt Fälle, in denen auf ein Molekül Oxim mehr als ein Molekül der zum Umkrystallisiren benutzten Substanzen kommt.

Bei der Krystallisation aus Glycerin, in welchem das Oxim ziemlich schwer löslich ist, scheiden sich Krystalle von unbestimmtem Schmelzpunkt (ungefähr 126°) aus



Aethylenglykol löst das Oxim leicht auf; bei der Abkühlung der Lösung scheiden sich glänzende, bei rascher Erwärmung ungefähr bei 106° schmelzende Krystalle aus.

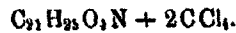


¹⁾ Diese Berichte 32, 174f.

Benzol löst das Oxim leicht auf; bei der Abkühlung krystallisirt eine Doppelverbindung, $C_{21}H_{25}O_4N + 1\frac{1}{2}C_6H_6$, aus; der Schmelzpunkt dieser Verbindung, sowie vieler anderer, konnte in Folge rascher Verwitterung nicht festgestellt werden.

Ber. C_6H_6 24.8. Gef. C_6H_6 25.1.

Die Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff giebt



Ber. CCl_4 46.4. Gef. CCl_4 44.9.

Diese letztere Verbindung ist unter den von mir studirten Verbindungen eine der am wenigsten beständigen.

Chinolin löst das Oxim leicht auf. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich Krystalle einer Doppelverbindung mit einem Schmelzpunkt von ungefähr 140° aus. Ungenchtet der verhältnissmässigen Beständigkeit der Verbindung, ergab die Analyse schwankende Zahlen. Die höchste der gefundenen Zahlen stimmt ungefähr mit der Formel $C_{21}H_{25}O_4N + 2C_9H_7N$.

Ber. C_9H_7N 42.0. Gef. C_9H_7N 39.5.

Die Analyse des grössten Theils der beschriebenen Verbindungen machte keine Schwierigkeiten, da sich bei der Wiederholung derselben fast gleiche Zahlen ergaben. Einige Doppelverbindungen setzten mich jedoch Anfangs in grosse Verlegenheit. Die Analyse ergab stark abweichende Zahlen und dabei Zahlen, welche fast garnicht irgend einer rationellen Zusammensetzung nahe kamen. Wenn ein solcher Misserfolg bei leicht verwitternden Verbindungen stattgefunden hätte, so wäre das leicht zu erklären. Ganz anders ist es aber bei verhältnissmässig beständigen Verbindungen, wie z. B. aus dem Oxim mit Anilin, Chinolin u. A. Ich glaube, dass man behufs Erklärung der schwankenden Zahlen der Analyse mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen muss, dass wir je nach der Temperatur der Krystallisation Mischungen von verschiedenen Doppelverbindungen erhalten. Wenn meine Vermuthung sich bestätigte, so würden die von mir entdeckten Doppelverbindungen an Hydrate erinnern, deren Zusammensetzung sich auch sehr oft durch Abhängigkeit von der Temperatur der Krystallisation kennzeichnet.

Ausser den oben beschriebenen, habe ich noch Verbindungen des Oxims mit folgenden Substanzen aufgefunden: Malonsäureester, Acetessigester, Aethyläther, Amylalkohol, Valeriansäure, Aethylenbromid und Nitrobenzol. Die Schwankungen der analytischen Daten erlaubten es nicht, die Zusammensetzung dieser Doppelverbindungen festzustellen. Die Mannichfaltigkeit der erhaltenen Verbindungen lässt keinen Zweifel, dass die von mir studirten Beispiele nur einen kleinen Theil des Gebietes der Kohlenstoffverbindungen ausmachen, welche die Fähigkeit besitzen, sich mit *o*-Diäthoxydiphenyltetrahydro-pyronoxim zu verbinden.

Doppelverbindungen des *o*-Dimethoxydiphenyltetrahydro- dipyronoxims.

Für keine einzige Verbindung gelang es mir, die Zusammensetzung festzustellen. Das Oxim verändert sich durch Krystallisation mit folgenden Substanzen: Malonsäureester, Acetessigester und Essigsäure. Die Letztere ist unter meinen Doppelverbindungen die beständigste. Die Verbindung verlor nach 24-stündigem Liegen an der Luft nur $\frac{1}{2}$ pCt. an Gewicht. Nichtsdestoweniger erhielt ich, während die anderen, weniger beständigen Verbindungen bei der Analyse stimmende Zahlen ergaben, für die letztere Verbindung zwischen 8 pCt. und 12 pCt. schwankende Zahlen.

Doppelverbindungen des Diphenyltetrahydrodipyronoxims.

Bei der Krystallisation aus Aethylenglykol, in welchem das Oxim leicht löslich ist, erhält man glänzende Krystalle mit einem Schmelzpunkt von ungefähr 145° . Die Analyse ergab schwankende Zahlen, die höchste derselben führt zur Formel $C_{17}H_{17}O_2N + 2C_2H_6O_2$.

Ber. $C_2H_6O_2$ 31.7. Gof. $C_2H_6O_2$ 30.6.

Die Krystallisation aus Glycerin, in welchem das Oxim leicht löslich ist, ergibt glänzende Nadelchen vom Schmp. 147° .

$C_{17}H_{17}O_2N + C_3H_8O_3$. Ber. $C_3H_8O_3$ 25.5. Gof. $C_3H_8O_3$ 26.0.

Das Oxim verbindet sich mit Malonsäureester und Acetessigester, aber die Feststellung der Zusammensetzung dieser Verbindungen gelang nicht.

Die Fähigkeit, Doppelverbindungen zu geben, erhält sich auch im Benzoylderivat des Oxims, welches leicht durch Erwärmen des Oxims mit einem Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf dem Wasserbad im Verlauf einer Minute zu erhalten ist. Die rohe Masse wurde mit Alkohol ausgewaschen und aus Essigsäure umkrystallisiert. Das Benzoylderivat stellte dann weisse Krystalle vom Schmp. 157° dar. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in heisser Essigsäure.

$C_{21}H_{21}O_3N$. Ber. N 3.7. Gof. N 4.0.

Das Benzoylderivat verbindet sich bei der Krystallisation mit Aethylenglykol.

Die Existenz mannichfaltiger Doppelverbindungen der Oxime mit organischen Substanzen ist ausser ihrer Originalität noch in anderer Beziehung interessant. Wir wissen, dass die Eigenschaften vieler Verbindungen sich, je nach der Lösung, in welcher sie untersucht werden, ändern. Die sogenannten indifferenten Lösungsmittel verändern stark das Polarisationsvermögen, die Geschwindigkeit der Reactionen und die elektrische Leitfähigkeit. Als Erklärung wird von Vielen die Aufeinanderwirkung der lösenden und der aufzulösenden Substanz

angenommen, eine Aufeinanderwirkung, welche sich in intensiven Fällen in der Form einer Verbindung der lösenden und aufzulösenden Substanz ausdrückt. Während für Wasser, Ammoniak und einige organische Substanzen der Chemismus der Reaction durch die erhaltenen Doppelverbindungen aufgeklärt werden konnte, war dies bei dem grössten Theil der organischen Flüssigkeiten bisher nicht möglich. Die von mir entdeckten Thatsachen füllen nunmehr diese Lücke aus.

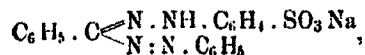
Odessa, Universität.

120. Fr. Fichter und Em. Schiess: Ueber einige Farbstoffe der Formazylreihe.

(Eingegangen am 6. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Seit den grundlegenden Untersuchungen von v. Pechmann¹⁾ und Bamberger²⁾ über die Formazylverbindungen ist eine grosse Zahl von Formazylderivaten beschrieben worden; aber die Sulfosäuren dieser Körperklassen sind, wenn wir von einer kurzen Notiz von W. Wislicenus³⁾ absehen, noch keiner Untersuchung unterzogen worden, obschon gerade diese Abkömmlinge wegen ihres Farbstoffcharakters ein grosses Interesse beanspruchen. Wir haben nun drei isomere Sulfosäuren des Formazylbenzols dargestellt und dieselben durch verschiedene Reactionen als Formazylverbindungen zu charakterisiren gesucht: bei den Spaltungen der drei Isomeren sind uns ähnliche merkwürdige Verhältnisse entgegengetreten, wie sie schon v. Pechmann⁴⁾ beim Studium der »gemischten« Formazylverbindungen feststellte.

Formazylbenzol-II-*p*-sulfosaures Natrium⁵⁾,



wird dargestellt durch Combination von benzylidenphenylhydrazon-*p*-sulfosaurem Natrium mit Diazobenzol bei Gegenwart von Natriumcarbonat; die Operation wird in der Kälte und unter starkem Rühren durchgeführt.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3175.

²⁾ Diese Berichte 25, 3201.

³⁾ Diese Berichte 25, 3458.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 1679.

⁵⁾ Wir benutzen zur Nomenclatur das Schema von E. Wedekind:

Ph(I). $\begin{array}{l} \swarrow \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{Ph} \text{ II} \\ \searrow \text{N} : \text{N} \cdot \text{Ph} \text{ III} \end{array}$, diese Berichte 31, 474 (Fussnote).

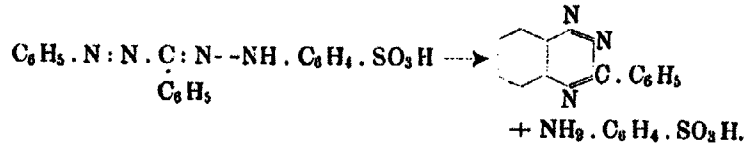
Das Product krystallisirt aus Alkohol in dunkelrothen feinen Nadelchen, die beim Reiben Metallglanz annehmen.

$C_{19}H_{15}N_4 \cdot SO_3Na$. Ber. N 13.93, S 7.96, Na 5.72.
Gef. » 14.31, » 7.89, » 5.77.

Auf dem Uhrglas im Trockenschrank erhitzt, zersetzt sich das Salz bei ca. 135°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich zunächst mit blaugrüner Farbe, die aber bald in Braun umschlägt.

In wässriger, schwach essigsaurer Lösung zieht das formazylbenzol-II-*p*-sulfosaure Natrium mit dunkelrother Farbe auf Seide und Wolle.

Bei der nach Bamberger und Wheelwright¹⁾ durch Erwärmen mit (durch Eisessig verdünnter) Schwefelsäure durchgeführten »Triazin-spaltung« dürfte man die Bildung von Phenphenyltriazin neben Sulfanilsäure voraussehen.

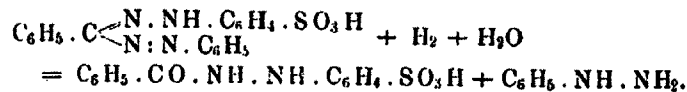


In der That wurde auch das Phenphenyltriazin vom Schmp. 123° erhalten.

$C_{13}H_9N_3$. Ber. C 75.96, H 4.35, N 20.29.
Gef. » 75.05, 75.36, » 4.40, 4.30, » 20.40.

Daneben aber konnte nur noch Anilin nachgewiesen werden: Sulfanilsäure war nicht aufzufinden.

Die »Hydrazonspaltung« durch Behandlung mit Zinkstaub und Schwefelsäure konnte nach den Beobachtungen, welche v. Pechmann²⁾ bei den gemischten Phenyltolylformazylbenzolen gemacht hat, in zwei Richtungen verlaufen: als Producte waren zu erwarten einerseits Phenylhydrazin und Benzoylphenylhydrazinsulfosäure, andererseits Phenylhydrazinsulfosäure und Benzoylphenylhydrazin. Der Versuch ergab aber nur symm. Benzoylphenylhydrazinsulfosäure und Phenylhydrazin, nach der Gleichung:

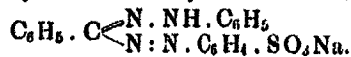


Die symm. Benzoylphenylhydrazin-*p*-sulfosäure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslich: sie wird aus Wasser in Form dünner, farbloser Blättchen erhalten.

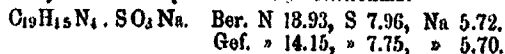
$C_{13}H_{17}N_2SO_4$. Ber. S 10.96. Gef. S 11.15.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3205.

²⁾ Diese Berichte 27, 1684, 1693.

2. Formazylbenzol-III-*p*-sulfosaures Natrium,

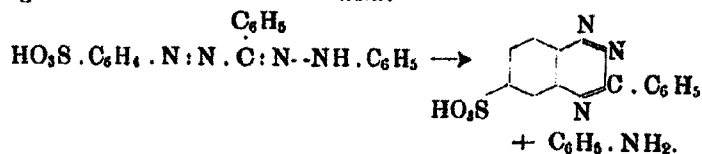
Man löst Diazobenzol-*p*-sulfosäure in überschüssiger Natronlauge, verdünnt mit Alkohol, kühlt ab und lässt unter stetem Rühren eine alkoholische Lösung von Benzylidenphenylhydrazon langsam zutropfen. Das Product wird aus Alkohol krystallisirt und so in Form sehr feiner, rother Nadelchen erhalten, deren Nüance etwas heller ist als die des formazylbenzol-II-*p*-sulfosauren Natriums.



Auf dem Uhrglas im Trockenschrank erhitzt, zersetzt sich das Salz bei ca. 165°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich zunächst mit grüner Farbe, die aber bald in Braungelb umschlägt.

Die mit formazylbenzol-III-*p*-sulfosaurem Natrium in schwach essigsäurem Bade erhaltenen Ausfärbungen auf Seide und Wolle zeigen ein etwas helleres Roth, als diejenigen aus dem II-*p*-sulfosauren Salz.

Bei der »Triazinspaltung« sollte sich nach der üblichen Formulirung eine Phenyltriazinsulfosäure bilden:



Allein das Product der Einwirkung von warmer, mit Eisessig verdünnter Schwefelsäure ist auch hier wieder das Phenyltriazin vom Schmp. 123°.

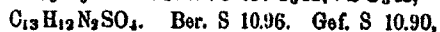
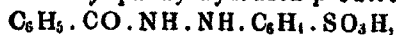


Allerdings entsteht das Triazin in schlechterer Ausbeute als aus der Formazylbenzol-II-*p*-sulfosäure. Neben dem Phenyltriazin liess sich noch Anilin nachweisen; eine Phenyltriazinsulfosäure aber konnte nicht aufgefunden werden.

Dieser Befund, zusammengehalten mit dem Ergebniss der Triazinspaltung des formazylbenzol-II-*p*-sulfosauren Natriums, zwingt uns zu der Annahme, dass bei der Einwirkung warmer Schwefelsäure auf die Formazylbenzolsulfosäuren zuerst die Sulfogruppe herausgedrängt wird; es hinterbleibt dann Formazylbenzol, das in normaler Reaction zerfällt in Phenyltriazin und Anilin.

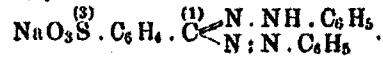
Bei der »Hydrazonspaltung« entsteht aus dem formazylbenzol-III-*p*-sulfosauren Natrium nur

symm. Benzoylphenylhydrazin-*p*-sulfosäure,



neben Phenylhydrazin: die Reaction verläuft also genau im gleichen Sinne wie beim formazylbenzol-II-*p*-sulfosauren Natrium.

3. Formazylbenzol-I-m-sulfosaures Natrium,



Eine wässrig-alkoholische Lösung des Condensationsproductes aus benzaldehyd-*m*-sulfosaurem Natrium und Phenylhydrazin lässt man gleichzeitig mit einer Diazobenzol-Lösung in überschüssige Sodalösung unter Kühlung einfließen. Das Reactionsproduct wird aus Alkohol in rothen Nadelchen erhalten, deren Nüance noch heller ist als die des formazylbenzol-III-*p*-sulfosauren Natriums; auch die mit dem formazylbenzol-I-*m*-sulfosauren Natrium erhaltenen Ausfärbungen sind heller als die mit dem Natriumsalz der III-Sulfosäure hergestellten. Endlich unterscheidet sich das formazylbenzol-I-*m*-sulfosaure Natrium durch seine viel bedeutendere Löslichkeit in Alkohol von den Isomeren.

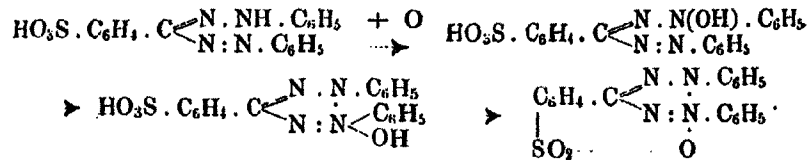
$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$. Ber. N 13.93, S 7.96, Na 5.72.

Gef. » 14.10, » 7.92, » 5.78.

Die Untersuchung der Triazin- und Hydrazon-Spaltung dieses Productes steht noch aus.

Die drei isomeren Formazylbenzolsulfosäuren wurden auch der Oxydation mit salpetriger Säure unterzogen nach der von v. Pechmann und Runge ¹⁾ entdeckten Reaction und lieferten hierbei schwer lösliche, hoch schmelzende, farblose Körper, welche nach der Analyse innere Anhydride der drei entsprechenden Tetrazoliumhydroxydsulfosäuren darstellen.

Nach der Formulirung, welche v. Pechmann für diese Reaction giebt, hätten wir beispielsweise bei der Oxydation der Formazylbenzol-I-*m*-sulfosäure folgenden Verlauf anzunehmen:



Das Product, das innere Anhydrid der Triphenyltetrazoliumhydroxyd-I-*m*-sulfosäure, wird durch Krystallisation aus Wasser oder besser aus verdünnter Salzsäure in kleinen, viereckigen Tafeln erhalten, deren Schmelzpunkt über 250° liegt.

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{SO}_3$. Ber. S 8.47. Gef. S 8.35.

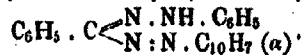
Der Körper ist indifferent, wird von Säuren nicht angegriffen, aber von Alkalien unter Rothfärbung zersetzt.

Die isomeren Körper aus der Formazylbenzol-II- und -III-Sulfosäure sind noch schwerer löslich und noch schlechter charakterisirt.

¹⁾ Diese Berichte 27, 323, 2920.

Das Studium der drei isomeren Formazylbenzolsulfosäuren, die als Formazylderivate sich durch alle charakteristischen Reactionen zu erkennen geben und die in Folge der Einführung der Sulfogruppe den Charakter von Farbstoffen besitzen, hatte in uns den Wunsch rege gemacht, ähnliche Derivate der Naphtalinreihe kennen zu lernen. Wir haben zu diesem Zweck zunächst zwei Naphtylphenylformazylbenzole dargestellt.

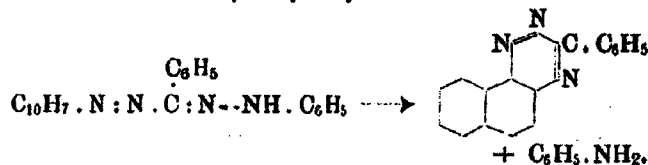
II-Phenyl-III- α -naphtylformazylbenzol,



Eine Lösung von α -Diazonaphtalinchlorid lässt man gleichzeitig mit einer alkoholischen Lösung von Benzylidenphenylhydrazon in überschüssige, gekühlte, alkoholische Kalilösung unter fortwährendem Rühren eintröpfeln. Das Product krystallisiert aus Benzol in dunkel-violetten Nadeln von grünem Metallschimmer, die bei 173° schmelzen: der Körper ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether.

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_4$. Ber. C 78.86, H 5.14, N 16.00.
Gef. » 79.08, 78.61, » 5.11, 5.14, » 16.29, 16.14.

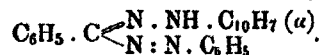
Die »Triazinspaltung« des II-Phenyl-III-naphtylformazylbenzols liefert das erwartete Naphtophenyltriazin:



Das neue Triazin krystallisiert aus Alkohol in gelbgrünen Nadeln vom Schmp. 145° .

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3$. Ber. C 79.38, H 4.28, N 16.34.
Gef. » 79.23, 79.23, » 4.39, 4.44, » 16.11.

II- α -Naphtyl-III-phenylformazylbenzol,



Das Benzyliden- α -naphtylhydrazon, dessen wir zur Darstellung des neuen Formazylkörpers bedurften, ist von E. Fischer ¹⁾ schon erwähnt worden: wir gewannen es durch Zusammenbringen von α -Naphtylhydrazin und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung, in Form dünner, blassgelber Blättchen vom Schmp. $144-145^\circ$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Ber. C 82.92, H 5.70, N 11.33.
Gef. » 82.62, » 5.80, » 11.20.

¹⁾ Ann. d. Chem. 232, 241.

Eine alkoholische Lösung dieses Benzyliden- α -Naphthylhydrazons lässt man gleichzeitig mit einer Diazobenzolchlorid-Lösung zu überschlüssigem alkoholischem Kali unter guter Kühlung zutropfen, wobei fortwährend geführt werden muss. Das Product wird entweder aus Benzol oder aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol umkrystallisirt: man erhält dunkelviolette, fast schwarze Nadelchen, ohne Metallglanz, vom Schmp. 168°, die sich auch durch grössere Löslichkeit in Benzol und Chloroform deutlich vom isomeren II-Phenyl-III- α -naphthylformazylbenzol unterscheiden.

$C_{23}H_{18}N_4$. Ber. C 78.86, H 5.14, N 16.00.
Gef. » 78.53, 78.55, » 5.07, 5.28, » 15.81, 16.03.

Die »Triazinspaltung« des II- α -Naphthyl-III-phenylformazylbenzols ergab dasselbe Naphtophenyltriazin vom Schmp. 145°, das oben als Spaltproduct des II-Phenyl-III- α -naphthylformazylbenzols beschrieben worden ist.

$C_{17}H_{11}N_3$. Ber. N 16.34. Gef. N 16.36.

Das Naphtophenyltriazin bildet sich hier in viel schlechterer Ausbeute als bei der Spaltung des III-Naphthylderivates: aber dennoch konnte das eigentlich erwartete Phenyltriazin nicht daneben aufgefunden werden. Wir haben hier genau dieselbe Erscheinung, wie beim II-Phenyl-III-Tolyl- und beim II-Tolyl-III-Phenyl-Formazylbenzol, deren Triazinspaltung v. Pechmann studirte: aus beiden resultirte dasselbe Methylphenyltriazin.

Wir hoffen, in einiger Zeit weitere Mittheilungen aus diesem Gebiet machen zu können.

Basel, März 1900. Universitäts-Laboratorium.

121. A. Hantzsch: Zur Kenntniss der Salze und Basen aus Triphenylmethanfarbstoffen.

(Eingegangen am 10. März.)

In dem Gebiete der Triphenylmethanfarbstoffe sind trotz seiner vielseitigen Erforschung doch noch verschiedene Punkte der Aufklärung bedürftig, auf die meine Aufmerksamkeit durch die kürzlich publicirte Arbeit¹⁾ über Umwandlung der chinoïden Farbstoffbasen in Pseudoammoniumbasen und Pseudoammoniumcyanide geleitet wurde. Dies betrifft erstens die mehrfach sauren echten Farbstoffsalze bezw. Carbinolsalze der Triphenylmethanreihe. Denn obgleich allgemein angegeben wird, dass die von Triamidotriphenylmethan ableitbaren Farb-

¹⁾ Hantzsch und Osswald, diese Berichte 33, 278.

basen ausser den einfach sauren, echten Farbstoffsalzen auch noch zweifach saure (meist grüne) und dreifach saure (meist gelbe) Salze bilden, so sind Letztere doch im festen Zustande noch nicht isolirt worden, wie denn überhaupt obige Angabe wohl nur auf dem bekannten Farbumschlag einer Farbstoffsalzlösung durch successiven Zusatz von Mineralsäure erst in Grün und dann in Gelb beruht. Auch die Existenz der farblosen Carbinolsalze ist wohl nur in ähnlicher Weise indirect nachgewiesen, z. B. durch den bekannten Versuch mit dem Malachitgrün-Leukohydrat (Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol), das mit kalter Salzsäure eine fast farblose Lösung giebt, die sich erst langsam, rascher beim Erwärmen, grün färbt.

Diese Lücke hat ausgefüllt werden können durch Isolirung eines solchen dreifach sauren Farbstoffsalzes und des dazu gehörigen Carbinolsalzes und zwar in der Reihe des Hexamethylvioletts. Hierfür sind zwar die salzsauren Salze nicht geeignet, da sie in der unten anzugebenden Weise erhalten, beim Trocknen sehr leicht Salzsäure verlieren und ihre ursprünglich gelbliche Farbe in eine grüne und schliesslich in eine blaue Farbe verwandeln; wohl aber sind die bromwasserstoffsäuren Salze so beständig, dass sie wenigstens annähernd rein gewonnen und namentlich auch ihr verschiedenes Verhalten in wässriger Lösung charakterisirt werden konnte, wobei zugleich die Umwandlung des Carbinolsalzes in das Farbstoffsalz verfolgt werden kann.

Tribromhydrat des Krystallviolet-Leukohydrats
(dreifach saures Carbinolsalz), $\text{HO} \cdot \text{C}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_3(\text{HBr})_3$.

Die fast weisse, nur schwach bläustichige Carbinolbase wird in einem Gemisch von Aether und Aceton gelöst und im Kältegemisch bei etwa -15° möglichst trockner Bromwasserstoff eingeleitet. Die zunächst entstandene Fällung war meist schwach bläulich, wurde dann grünlich und nach anhaltendem Einleiten des Bromwasserstoffs schliesslich rein weiss, blieb aber von flockiger Beschaffenheit. Nach dem Absaugen wurde das Salz, namentlich in Berührung mit feuchter Luft, weniger durch Waschen mit absolutem Aether, hellgelb. Wie die meisten derartigen Salze, ist es schwierig gewichtsconstant zu erhalten. Zwei Präparate, die etwa zwei Tage im Exsiccator über Kalk getrocknet waren, enthielten noch etwa 1 pCt. adhärenenden Bromwasserstoff, waren aber auch noch nicht gewichtsconstant.

Ber. 3HBr 38.5. Gef. 3HBr 39.5, 39.6.

Das frisch gefällte, feuchte, noch fast farblose Salz löst sich bei 0° in Wasser nahezu farblos, das bis zu annähernder Gewichtsconstanz getrocknete Salz mit schwach violetter Farbe und zwar im Vergleich mit dem Farbstoffsalz relativ leicht auf; ein Zeichen, dass es

beim Trocknen zugleich mit dem abhärrenden Bromwasserstoff auch etwas Constitutionswasser verloren hat. Doch ist diese violette Färbung stets nur schwach; die ursprüngliche, auch in dicken Schichten noch durchsichtige Lösung wird aber bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch beim Erwärmen, bis zur Undurchsichtigkeit tief violett.

Tribromhydrat des Krystallviolets,
 $\text{BrN}(\text{CH}_3)_2 : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{C} : [\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_3, (\text{HBr})_3.$

Dieses dreifach saure Farbstoffsalz wird ganz analog aus der Carbinolbase, am besten in Chloroformlösung gefällt, wenn man den Bromwasserstoff ohne Kühlung in die erwärmte Lösung einleitet. Das Salz fällt als gelbrothes bis feuerrothes Pulver aus und hält ebenfalls hartnäckig etwas Bromwasserstoff zurück, weshalb die Analyse des kurze Zeit im Kalkexsiccator getrockneten, aber noch nicht gewichtsconstanten Salzes ebenfalls etwa 1 pCt. Bromwasserstoff zu viel ergab.

Ber. 3HBr 39.5. Gef. 3HBr 40.4.

Das Salz nimmt noch tagelang an Gewicht ab; dabei geht der Bromwasserstoffgehalt zurück; es wird also zum Theil zweifach saures Salz gebildet. So war ein zweites Präparat erst nach 10 Tagen gewichtsconstant geworden und enthielt nur noch 36.6 pCt. Bromwasserstoff.

Dieses Farbstoffsalz löst sich im Unterschiede zum Carbinolsalz auch bei 0° in Wasser mit tief violetter Farbe, woraus bereits hervorgeht, dass es durch Wasser weitgehend in das einfach saure, echte Farbsalz wie freie Säure gespalten wird. Damit stimmt überein, dass bekanntlich Hexamethylviolet-Salze erst durch einen starken Ueberschuss concentrirter Säuren grüngelbe Lösungen erzeugen.

Der Zustand beider Salze in wässriger Lösung wurde exact durch Leitfähigkeitsversuche ermittelt, wobei sich zwischen dem dreifach sauren Carbinolsalz und dem dreifach sauren Farbstoffsalz ein viel schärferer Unterschied ergab, als durch die mangelhaften Ergebnisse der Analyse. Das echte, dreifach saure Farbstoffsalz giebt sofort einen constanten Werth, das dreifach saure Carbinolsalz einen viel geringeren Anfangswerth, der jedoch gleichzeitig mit der Zunahme der Farbintensität wächst und entsprechend dem Uebergange in das Farbstoffsalz dann constant wird, wenn er (annähernd) den Werth des dreifach sauren Farbstoffsalzes erreicht hat. Auch charakterisirt sich das Tribromhydrat des Carbinols durch Leichtlöslichkeit, das aus dem Tribromhydrat des Farbstoffs durch Hydrolyse erzeugte Monobromhydrat durch Schwerlöslichkeit, sodass, entsprechend dem allmählichen Uebergange des ersteren Salzes in das letztere aus der nicht zu verdünnten Carbinolsalzlösung beim Stehen das Monobromhydrat des Krystallviolets auskrystallisirt.

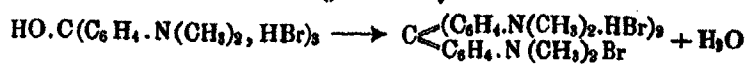
Die Details dieser elektrischen Messungen sind in mancher Hinsicht bemerkenswerth. Hierbei wurde, was für diesen Versuch gleichgiltig ist, das Farbstofftribromhydrat durch die leichter rein darzustellende Mischung (Krystallviolechlorhydrat + 2HCl) ersetzt.

Krystallviolet-Trichlorhydrat bei 25°: $\mu_{256} = 774$.

Krystallviolet-Carbinol-Tribromhydrat: » = 471.

Das Farbstoffsalz leist also sehr viel besser (ist viel stärker hydrolysiert) als das Carbinolsalz. Dazu kommt noch, dass die Differenz von ca 300 Einheiten eher zu klein als zu gross ist, da der obige Werth des Carbinolsalzes deshalb zu gross sein muss, weil seine Leitfähigkeit entsprechend seinem in der Lösung erfolgenden Uebergang in Farbstoffsalz sehr rasch steigt. Dies zeigt sich in der folgenden Tabelle, in welcher wegen der Unreinheit des Carbinolsalzes (das 1 pCt. Bromwasserstoff zu viel enthielt) das Wachsthum in Werthen der specifischen Leitfähigkeit λ angegeben werde:

Leitfähigkeit des Systems



$v = 261$; $t = 25^\circ$.

Zeit	2'	7'	12'	37'	67'	92'	4 Stdn.
λ	0.0174	0.0200	0.0214	0.0254	0.0278	0.0286	0.0303.

Ein Controllversuch ergab fast dasselbe Resultat. Bei $v = 267$ war λ nach 4 Stunden = 0.0298 und blieb von da ab constant. Berechnet man hieraus, was natürlich nur annähernd genau sein kann, die molekulare Leitfähigkeit zu Anfang und nach Vollendung der Umwandlung, so erhält man:

Anfangswerth (Carbinolsalz) $\mu_{261} = 452$

Endwerth (Farbstoffsalz) » = 792.

hieraus folgt: Zuwachs in Einheiten = 340; in Procenten 74.1.

Dass der Endzustand wirklich das System (Krystallviolet + 3HBr) darstellt, wurde auch dadurch bewiesen, dass die obige, durch Mischen von Krystallviolet-Chlorhydrat mit 2HCl erzeugte Lösung (Krystallviolet + 3HCl) fast denselben hohen Leitfähigkeitswerth ($\mu_{256} = 774$) ergab.

Aus diesen Bestimmungen ersieht man ferner:

Das Carbinol-Tribromhydrat verhält sich auch elektrisch wie ein normales Triamidotriphenylmethan-Salz, wie sich durch Vergleich mit Messungen Miolati's ergibt:

(HCl)₃-*p*-Leukanilin: $\mu_{256} = 382$,

(HCl)₃-*p*-Cyanleukanilin: $\mu_{256} = 420$,

(HBr)₃-Krystallviolet-Carbinol: $\mu_{261} = 471$ (zu hoch).

Diese Salze zeigen also, entsprechend ihrer Natur als triplirte Anilinsalze, eine Leitfähigkeit, die nur reichlich dreimal so gross ist, wie die des Anilinchlorhydrats ($\mu_{256} = 122 \times 3 = 366$). Jeder Anilinrest verhält sich also analog dem Anilin selbst; er fixirt 1 Mol. Salzsäure und jede so gebildete Ammoniumgruppe, $C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$ oder $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot Cl$, erfährt durch Wasser eine zwar beträchtliche, aber doch immer nur partielle Hydrolyse, wie das Anilinchlorhydrat selbst. Das Farbstoff-Tribromhydrat zeigt dagegen einen ganz anderen Charakter; es wird fast völlig gespalten in normal ionisirtes, nicht hydrolysirtes Monobromhydrat und 2 Mol. freie Bromwasserstoffsäure. Dies geht auch aus den folgenden Messungen von Gemischen von Krystallviolet-Chlorhydrat mit 1 und 2 Mol.-Gew. Salzsäure hervor, die also das zweifach, bezw. dreifach saure Salz enthalten sollten, tatsächlich aber fast die additiven Leitfähigkeiten beider Componenten besitzen, also nur Spuren der mehrfach sauren Salze enthalten können:

Krystallviolet + 1 HCl bei v_{619} und 25° :	$\mu = 94$	}	353
" + 2 " " " " " "	$\mu = 447$	}	327.
" + 3 " " " " " "	$\mu = 774$	}	

Die Zuwachse der Leitfähigkeit stehen also hinter der Leitfähigkeit der freien Salzsäure ($\mu_{619} = 378$) nur wenig zurück, zumal hier durch Zufügen eines gleichionigen Elektrolyten (HCl) zu einem Chlorid (RCl) an sich ein Dissociationsrückgang erfolgen muss; derselbe beträgt bei 0° und v_{64} bei Gemischen (KCl + HCl) etwa 2 pCt. hier, bei 25° und v_{619} , für (Farbstoffchlorid + HCl) etwa 8—9 pCt. Danach können also, im Gegensatz zu den nur mässig hydrolysirten dreifach sauren Carbinolsalzen, die dreifach sauren Farbstoffsalze in wässriger Lösung bei Abwesenheit überschüssiger Salzsäure nur in minimaler Menge existiren. Das heisst mit anderen Worten:

Die Base des Krystallviolets ist zwar, wie aus meinen früheren Untersuchungen mit G. Osswald folgt, als einsäurige Base dem Kali gleichwerthig, also unvergleichlich stärker als die dem Anilin nahe stehende Carbinolbase, aber trotzdem als dreisäurige Base kaum functionsfähig, oder mindestens unvergleichlich schwächer als die Carbinolbase, was schon durch die Messungen Miolati's¹⁾ in der Rosanilinreihe angezeigt wurde. Während also die drei Anilinreste in den normalen Triamidotriphenylmethanbasen ihre Function im Wesentlichen beibehalten, wird dadurch, dass einer derselben (beim Uebergang in ein Farbstoffsalz) den chinoiden Ammoniumtypus annimmt, den beiden anderen Anilinresten ihr Bindungsvermögen für Säure, also ihre Basicität fast völlig genommen. Es ist also, als ob beim Ueber-

¹⁾ Diese Berichte 28, 1696.

gänge des Carbinolsalzes in das echte Farbstoffsalz die in ersterem Salze auf die drei Amidogruppen gleichmässig vertheilt, schwach positiven Ladungen sich auf eine einzige concentrirt und diese damit äusserst stark machten, während das Gesamtmolekül dadurch an Bindefähigkeit für 3 Mol. Salzsäure erheblich einbüsst. Diese Verhältnisse lassen sich etwa folgendermaassen veranschaulichen, wenn man von der Hydrolyse des ersteren Salzes absieht:



Das echte Triamidoderivat vermag also, obgleich es eine schwache Base ist, doch mehr Salzsäure zu binden, als das chinoides Ammoniumsalz, obgleich diesem eine äusserst starke Base zu Grunde liegt. Die normalen Triamidbasen sind also gewissermaassen dem Aluminiumhydrat, die Farbbasen dem Kalihydrat vergleichbar, wie denn auch $1\text{Al}(\text{OH})_3$ gegenüber 3HCl ein grösseres Bindevermögen zeigt, als 1NaOH gegenüber 3HCl , und beim Uebergang von $(\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl})$ in $(\text{NaOH} + 3\text{HCl})$ ebenso, wie es oben beobachtet wurde, die Leitfähigkeit sehr stark zunehmen würde.

Auffallend ist nur, dass die hiernach anzunehmende Verwandlung einer organischen, zusammengesetzten, Thonerde-ähnlichen Base in ein organisches, zusammengesetztes Kali empirisch durch nichts weiter als durch den Austritt von Wasser erfolgt.

Uebrigens sind diese Gegensätze zwischen Carbinol- und Farbstoff-Salz nicht überall so scharf ausgeprägt, wie in der Reihe des Hexamethylviolets. Sie sind in der des Pararosanilins geringer. Gefunden wurde hier:

(Rosanilin + 3HCl) bei 25° : $\mu_{256} = 594$ (Miolati fand 580),
wonach im Vergleich mit

(Krystallviolett + 3HCl) bei 25° : $\mu_{256} = 770$

die Leitfähigkeit des Rosanilinsalzes 176 Einheiten geringer, die Hydrolyse also ebenfalls geringer ist. Beim Pararosanilin binden also auch die nicht chinoiden Anilinreste noch erhebliche Mengen Salzsäure. Bei dieser Gelegenheit sei die auscheinend noch nicht bekannte Beobachtung erwähnt, dass sich Krystallviolett und auch Bittermandelölgrün-Chlorhydrat, nicht aber Fuchsinchlorhydrat, in Chloroform so leicht lösen, dass Erstere dadurch sogar aus der wässrigen Lösung weitgehend ausgeschüttelt werden können.

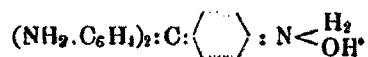
Die zweite, noch offene Frage betrifft die Basen aus Anilinfarbstoffen. Wie ich mit Hrn. Oswald nachgewiesen habe, wird aus einem Farbstoffsalz wie Fuchsin oder Krystallviolett zuerst die echte, constitutiv

unveränderte Ammoniumbase in Freiheit gesetzt, die wasserlöslich, stark alkalisch, farbig und nahezu völlig dissociirt ist. Dieselbe wandelt sich mehr oder minder rasch in die unlösliche, nicht alkalische, farblose, nicht dissociirte Pseudobase, das Carbinol um. Nun findet sich in Nietzki's »Chemie der organischen Farbstoffe« auf S. 119 eine interessante Privatmittheilung Homolka's über die Existenz zweier Rosanilinbasen, wonach sich z. B. aus Pararosanilin oder Neufuchsin durch Kali vor dem Endproduct, dem Carbinol, eine farbige Base bildet, die sich von jenem dadurch unterscheidet, dass sie viel leichter und mit rother Farbe in Aether löslich ist, begierig Kohlensäure anzieht und demgemäss auch aus der feuchten, ätherischen Lösung durch Kohlendioxyd als farbiges Carbonat gefällt wird, während die Carbinolbase hierbei intact bleibt. In dieser Substanz wurde, da sie stärker basisch und ebenfalls noch farbig ist, ebenfalls die echte, chinofide Ammoniumfarbbase vermuthet. Da ich nun aber neuerdings gezeigt habe, dass alle echten Ammoniumbasen von der Stärke und den wesentlichen Eigenschaften des Kalis sind, und die angebliche Aetherlöslichkeit echter Ammoniumhydrate nicht ihnen selbst, sondern den aus ihnen hervorgehenden Pseudobasen zukommt, musste die Deutung der oben erwähnten, farbigen, ätherlöslichen Rosanilinbase Bedenken erregen, zumal gerade auch die echte Rosaniliniumbase als ein sehr starker Elektrolyt nachgewiesen wurde.

Nach meinen Versuchen ist die fragliche, ätherlösliche, direct carbonatbildende Base höchst wahrscheinlich die



also das Anhydrid des echten Rosaniliniumhydrats,



Bei Wiederholung der Homolka'schen Versuche, die mir durch eine freundliche Privatmittheilung des Autors und Ueberlassung reinen Neufuchsins in dankenswerthester Weise erleichtert wurden, konnten die betreffenden Angaben erwartungsgemäss bestätigt, zugleich aber auch etwas ergänzt werden. Während also aus Fuchsin und Neufuchsin durch 1 Mol.-Gew. Natron in stark verdünnter Lösung eine Lösung der Farb-Ammoniumbase, des echten Rosaniliniumhydrats, entsteht, wird durch überschüssiges Alkali ein rother, flockiger Niederschlag gefällt, der sich mit rothgelber Farbe leicht in Aether, Benzol und Aceton löst, und besonders rasch aus der ätherischen Lösung durch Kohlendioxyd als ein dunkelrothes Carbonat niedergeschlagen wird. Diese Lösungen sind jedoch ebenso wenig haltbar wie die feste Base.

In ätherischer Lösung fallen beim Stehen auch bei Ausschluss von Kohlensäure ziemlich rasch rothbraune Flocken nieder, die aus angefärbter Carbinolbase bestehen; nach einigen Stunden ist die Lösung fast entfärbt und die Fällbarkeit durch Kohlensäure verschwunden. Haltbarer ist, sicher in Folge der Abwesenheit von Wasser, die benzolische Lösung, da dieselbe auch nach tagelangen Stehen durch Kohlensäure noch gefällt wird. Auch die freie Base verändert sich in festem Zustande rasch, sei es, dass sie direct durch Abfiltriren oder durch Verdunsten der ätherischen Lösung erhalten wird. Die so erhaltene dunkelrothe Substanz scheint schon oberflächlich carbinolisirt zu sein, da sie sich in diesem Zustande nur noch schwer in Aether löst. Trotzdem ist sie anfangs im Wesentlichen noch unverändert, da ihre leichter herzustellende Acetonlösung noch durch Kohlendioxyd gefällt wird. Dagegen verschwindet diese charakteristische Eigenschaft vollständig beim Trocknen, ja sogar dann, wenn die direct ausgefällte Base selbst bei 0° etwa $\frac{1}{2}$ —1 Stunde in der alkalischen Lösung suspendirt bleibt. Bei dieser ausserordentlichen Unbeständigkeit und grossen Neigung, in die Carbinolbase überzugehen, war eine Analyse dieser Base leider nicht ausführbar, und es konnte nur indirect nachgewiesen werden, dass sie nicht die Ammoniumbase ist, also schwerlich etwas anderes als die Imidbase sein kann.

Erstens dadurch, dass nur aus solchen Triphenylmethanfarbstoffen derartige ätherlösliche Basen durch überschüssiges Alkali gefällt werden, welche nicht völlig alkylirt sind, also noch Ammoniakwasserstoffatome enthalten, also z. B. aus Fuchsin und Neufuchsin; die völlig alkylirten Salze des Bittermandelölgrüns und Krystallviolets, gehen dagegen aus dem Zustande der echten Farbammoniumbase sofort in den der Carbinolbase über. Wären die fraglichen Basen wirklich Ammoniumbasen, so dürfte der obige Unterschied nicht bestehen, da ja, wenn eine Verbindung mit der Gruppe $\overset{\vee}{\text{N}}\text{H}_2 \cdot \text{OH}$ ätherlöslich wäre, eine solche mit der Gruppe $\overset{\vee}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ ebenfalls existiren und ätherlöslich sein sollte. Wenn dagegen die ätherlöslichen Basen die durch Anhydrisirung entstandenen Imidbasen mit der Gruppe NH sind, so wird der Unterschied sofort erklärlich, da sie sich natürlich nur aus den Farbbasen mit der Gruppe $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$, nicht aber aus denen mit der Gruppe $\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ bilden können.

Zweitens ergibt sich die Unmöglichkeit, dass die fraglichen ätherlöslichen Basen echte Ammoniumhydrate sind, daraus, dass die aus 1 Mol.-Gew. Fuchsin oder Neufuchsin + 1 Mol.-Gew. Natron entstehende Lösung, in der ich die Existenz der echten Ammoniumbase nachgewiesen habe, beim Ausschütteln mit Aether in der ätherischen

Schicht höchstens kleine Mengen Carbinolbase, aber von der durch Kohlensäure fällbaren Base gar nichts enthält. Erst nach weiterem Zusatz überschüssigen Alkalis trat die rothe Fällung auf, die dann mit Aether ausgeschüttelt und durch Kohlensäure gefällt werden konnte.

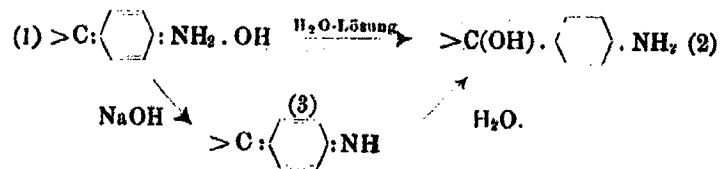
Nach diesen Versuchen existiren also drei, aus Rosanilinfarbstoffen entstehende, verschiedene Basen:

1. Echte Farbammoniumbasen; farbig, ätherunlöslich. Nur in wässriger Lösung existirend, vom Dissoziationsgrade der Alkallen und des Tetramethylammoniumhydrats, also sehr starke, aber im Wesentlichen einsäurige Basen.

2. Pseudoammoniumbasen; die längst bekannten Carbinole, also farblos und ätherlöslich. Anilinähnliche, schwache, dreisäurige Basen; Salze ebenfalls farblos, aber langsam in die Farbstoffsalze übergehend. Carbonate nicht existenzfähig.

3. Imid- oder Anhydrid-Basen; farbig und ätherlöslich. Mit Säuren, auch mit Kohlensäure, sofort die Farbstoffsalze regenerirend.

Die Bildung der drei Basen aus den Farbstoffsalzen und ihre Uebergänge erfolgen so: Aus dem Farbstoffsalz entsteht durch 1 Mol.-Gew. Natron primär die echte Farb-Ammoniumbase (1); dieselbe isomerisirt sich in wässriger Lösung langsam zur Pseudoammoniumbase (2) und anhydrisirt sich durch überschüssiges Alkali rasch zur Imidbase (3), die sich wiederum langsam zur Pseudoammoniumbase hydratisirt:



Für die Ausführung obiger Versuche statue ich Hrn. Dr. M. Schumann meinen besten Dank ab.

122. W. Esch und W. Marckwald: Zur Kenntniss
des Trimethylen-äthylendiamins und des Methylpiperazins.

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

(Eingegangen am 14. März.)

Das Trimethylen-äthylendiamin, $\text{NH} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{NH}$, haben wir kürzlich¹⁾ beschrieben. Den früheren Angaben sei die Beschreibung einiger Derivate dieser Base hinzugefügt, um dieselbe noch näher zu charakterisiren. Der

Harnstoff, $(\text{NH}_2 \cdot \text{CO})_2 \text{N}_2 \text{O}_3 \text{H}_{10}$,

krystallisirt beim Abdampfen der mit Kaliumcyanat versetzten, wässrigen Lösung des Chlorids der Base in Tafeln aus, welche sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen. Er schmilzt bei 251°.

0.1538 g Sbst.: 40.9 ccm N (20°, 747 mm).

$\text{C}_7 \text{H}_{14} \text{O}_2 \text{N}_4$. Ber. N 30.1. Gef. N 30.6.

Diphenyl-trimethylen-äthylen-dithioharnstoff,

$(\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS})_2 \text{N}_2 \text{C}_3 \text{H}_{10}$.

Diese Verbindung scheidet sich aus der heissen, alkoholischen Lösung eines Gemisches der Base mit Phenylsenföl (1 Mol. auf 2 Mol.) beim Erkalten in glänzenden, farblosen, bei 216 – 217° unter Bräunung schmelzenden Krystallen aus. Diese sind schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

0.2162 g Sbst.: 28.3 ccm N (19°, 749 mm).

$\text{C}_{19} \text{H}_{27} \text{S}_2 \text{N}_4$. Ber. N 15.2. Gef. N 15.4.

Thiocarbamat, $\text{N} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CS} \text{---} \text{S} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{NH}_2$.

Wenn man in die alkoholische Lösung der Base Schwefelkohlenstoff eintröpfelt, so scheiden sich sofort unter starker Erhitzung weisse Krystalle ab, welche unter Zersetzung bei 233° schmelzen.

0.1948 g Sbst.: 27.1 ccm N (18°, 753 mm).

$\text{C}_8 \text{H}_{12} \text{S}_2 \text{N}_2$. Ber. N 15.9. Gef. N 16.2.

Dibenzolazotrimethylen-äthylendiamin,

$(\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N})_2 \text{N}_2 \text{C}_3 \text{H}_{10}$.

0.93 g Anilin wurden in 40 ccm $\frac{1}{2}$ n-Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung die zur Diazotirung erforderliche Menge von Kaliumnitrit eingetragen. Zu dieser Lösung wurde eine Auflösung von

¹⁾ Diese Berichte 32, 2040.

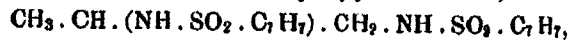
0.87 g salzsauren Trimethylenäthylendiamins in 40 ccm *n*-Natronlauge gefügt. Dabei schied sich die Diazoamidoverbindung ölig ab und erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch. Sie lässt sich aus heissem Alkohol oder Ligroin in gelben, bei 118° schmelzenden Krystallen erhalten.

0.1587 g Sbst.: 38.0 ccm N (21.5°, 741 mm).

$C_{17}H_{30}N_6$. Ber. N 27.3. Gef. N 27.2.

Das Methylpiperazin, $NH \left\langle \begin{array}{l} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle NH$, ist bisher nur auf einem schwer zugänglichen Wege von Stoehr¹⁾ durch Reduction des Methylenpyrazins erhalten und kurz beschrieben worden. Die Base aus Aethylendiamin und Propylenbromid zu gewinnen, hat Ladenburg²⁾ kürzlich erfolglos versucht. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie man das Methylpiperazin aus Aethylenbromid und Di-*p*-toluolsulfo-propyldiamid leicht darstellen kann.

Di-*p*-toluolsulfo-propyldiamid,

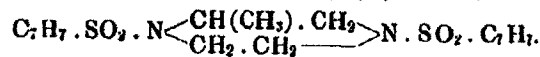


erhält man, wenn man nach der Hinsberg'schen Methode Propyldiamin in alkalischer Lösung mit *p*-Toluolsulfochlorid schüttelt und die entstandene Lösung ansäuert. Dabei fällt das Sulfamid zunächst harzig aus, wird aber beim Anreiben mit Aether krystallinisch. Die Verbindung ist in Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwer, in Wasser und Ligroin nicht löslich. Aus wenig heissem Alkohol oder Benzol wird sie in weissen, bei 103–104° schmelzenden Krystallen erhalten.

0.1682 g Sbst.: 11.0 ccm N (20.5°, 745 mm).

$C_{17}H_{22}N_4S_4O_4$. Ber. N 7.3. Gef. N 7.5.

Di-*p*-toluolsulfomethylpiperazid,



Wenn man diese Verbindung nach der Hinsberg'schen Methode so darzustellen sucht, dass man das Di-*p*-toluolsulfo-propyldiamid mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge und Aethylenbromid zur Reaction bringt, so sind die Ausbeuten sehr unbefriedigend, gleichgültig, ob man in offenen Gefässen unter Rückfluss kocht, oder in geschlossenen auf 100° oder höher erhitzt. Die Alkalisalze dieses Sulfamides sind nämlich selbst in alkoholischer Lösung theilweise hydrolytisch gespalten, sodass ein beträchtlicher Theil des Aethylenbromids in Vinylbromid umgewandelt wird. Dagegen erzielt man die gewünschte Umsetzung ziemlich glatt, wenn man das trockne Natrium-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 473.

²⁾ Diese Berichte 32, 1825 Fussnote.

salz des Sulfamides mit Aethylenbromid erhitzt. Es genügt für diesen Zweck, ein rohes Salz zu verwenden, welches man erhält, wenn man die Lösung des Di-*p*-toluolsulfo-propylendiamids in verdünnter Natronlauge löst und dann concentrirte Lauge zufügt. Dabei scheidet sich das Natriumsalz krytallinisch ab und lässt sich nach dem Absaugen auf Thon im Exsiccator ausreichend trocken erhalten. Reiner erhält man das Natriumsalz des Di-*p*-toluolsulfopropylendiamids, wenn man in eine Auflösung von Natriumalkoholat das Sulfamid in berechneter Menge einträgt. Die anfänglich klare Lösung erstarrt bald zu einem Krystallbrei, welcher, mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen, nahezu reines Natriumsalz darstellt. Dasselbe zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an und gab daher bei der Analyse einen zu geringen Natriumgehalt.

0.2333 g Sbst.: 0.0687 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{Na}_2$. Ber. Na 10.8. Gef. Na 9.9.

Zur Umsetzung mit Aethylenbromid wurde das Natriumsalz mit einem geringen Ueberschuss des Bromides im Oelbad 5 Stunden auf $130-140^\circ$ erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen und hinterblieb dann als weisse, krystallinische Masse, die in Aceton leicht, in Alkohol auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist und zur völligen Reindarstellung aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt werden kann. Das Di-*p*-toluolsulfomethylpiperazid schmilzt bei 174° .

0.2156 g Sbst.: 18.7 ccn N (21.3° , 736 mm). — 0.1858 g Sbst.: 0.2111 g BaSO_4 .

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Ber. N 6.9, S 15.7.

Gef. » 7.2, » 15.4.

Methylpiperazin.

Diese Base wird durch Spaltung des Sulfamids nach Hinsberg mit Salzsäure bei 160° oder nach Marckwald und von Droste-Hülshoff mit Schwefelsäurechlorhydrin in üblicher Weise gewonnen. Aus den Salzen mit starker Kalilauge abgeschieden, ist sie zunächst durch aufgelöstes Wasser flüssig. Durch Erhitzen mit festem Kali auf 100° wird sie völlig entwässert und erstarrt dann. Wir fanden den Siedepunkt bei 151° (758.1 mm). Stoehr giebt $155-155.5^\circ$ an. Den Schmelzpunkt, den Stoehr nicht beobachtet hat, fanden wir bei 62° . Der von Stoehr gegebenen Beschreibung der Salze fügen wir diejenige des Golddoppelsalzes hinzu, welches in Wasser und Alkohol ziemlich löslich ist und gelbe, bei 220° unter Zersetzung schmelzende Kryställchen bildet.

0.1125 g Sbst.: 0.0564 g Au.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HAuCl}_4$. Ber. Au 50.5. Gef. Au 50.1.

Das Thiocarbamat fällt auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff zur alkoholischen Lösung der Base in schwer löslichen, weissen Krystallen aus, die bei 193—194° unter Zersetzung schmelzen.

0.1766 g Sbst.: 23.5 ccm N (16.5°, 757 mm).

$C_8H_{12}S_2N_2$. Ber. N 15.9. Gef. N 15.7.

123. W. Marckwald: Ueber das Dimethylenimin.

[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 13. März.)

Am Schlusse ihrer kürzlich erschienenen Abhandlung: »Ueber das Vinylamin der Camphergruppe«, sprechen P. Duden und A. E. Macintyre¹⁾ ihre Meinung dahin aus, dass die aus Bromäthylamin durch Abspaltung von Bromwasserstoff von Gabriel erhaltene Base »Vinylamin« und nicht »Dimethylenimin« sei, wie C. C. Howard und ich²⁾ nachgewiesen zu haben glauben.

Unsere Beweisführung stützt sich auf die Unlöslichkeit des Benzol- und *p*-Toluolsulfon-Derivates der Base in Alkalien. Später fand ich³⁾ bei der Nachprüfung von Beobachtungen Ssolonina's, dass die Hinsberg'sche Diagnose in gewissen Fällen mit Vorsicht anzuwenden ist, weil die Natriumsalze mancher Sulfamide in starker Lauge schwer löslich sind, durch Wasser aber hydrolytische Spaltung erleiden. Es schien mir überflüssig, zu betonen, dass ich diese Erfahrungen bei der Prüfung des *p*-Toluolsulfodimethylenimids berücksichtigt habe. Selbstverständlich habe ich mich davon überzeugt, dass dieses Amid unter keinen Bedingungen ein Natriumsalz bildet.

Inzwischen hat nun auch P. Duden seine frühere Beobachtung bezüglich der Alkaliunlöslichkeit des Benzolsulfocamphenamids kontrollirt, wobei sich herausstellte, dass diese Verbindung ebenfalls ein Alkalisalz zu bilden vermag, welches in starker Lauge unlöslich ist. Dadurch und durch andere Reactionen wurde das Camphenamin als ein ungesättigtes, primäres Amin der Campherreihe sicher erkannt.

Duden und Macintyre glauben nun schliessen zu dürfen, dass, wenn aus dem Chlorcamphanamin durch Einwirkung von Alkali ein

¹⁾ Diese Berichte 33, 483.

²⁾ Diese Berichte 32, 2031.

³⁾ Diese Berichte 32, 3512.

ungesättigtes, primäres Amin entsteht, die Reaction beim Bromäthylamin analog verläufe und also Vinylamin entstehe. Derartig weitgehende Analogieschlüsse führen nicht selten zu Irrthümern. So auch in diesem Falle.

Was zunächst die Anwendbarkeit der Hinsberg'schen Diagnose anbelangt, so deutet P. Duden ganz zutreffend an, dass die weitgehende hydrolytische Spaltung der Alkalisalze gewisser Sulfamide, welche die zuverlässige Beobachtung erschwert, mit wachsendem Kohlenstoffgehalt der primären Basen zuzunehmen scheint. Wenn nun selbst bei dem Benzolsulfamid des Camphenamins die Bildung des Natriumsalzes nicht ausbleibt, so wird man dieselbe beim Benzolsulfovinylamid ganz sicherlich erwarten dürfen. Umgekehrt wird man also berechtigt sein, aus der Unfähigkeit zur Salzbildung auf eine andere Constitution zu schliessen.

Ueberhaupt vermögen die neueren Beobachtungen den Werth der Hinsberg'schen Diagnose nicht wesentlich zu beeinflussen, um so weniger, als man die Complicationen jetzt kennt. Auch Hr. Willstätter, der kürzlich¹⁾ bei den Sulfamiden zweier primärer Basen der Terpenreihe die Bildung von Natriumsalzen nicht erzielen konnte, hat, wie er mir privatim mitzuthellen die Güte hatte, neuerdings Beobachtungen gemacht, nach welchen bei gänzlichem Ausschluss von Wasser und Anwendung von Natriumalkoholat auch diese Sulfamide zur Salzbildung befähigt erscheinen. Jedenfalls ist die Hinsberg'sche Methode in ihrer Zuverlässigkeit der von Duden ihr gegenüber gerühmten Methylierungsmethode, ganz abgesehen von der bequemerem Ausführbarkeit, mindestens gleichwerthig.

Dass letztere Methode im Falle des Dimethylenimins nicht zum Ziele führt, zeigt der von Gabriel und Stelzner²⁾ mitgetheilte Versuch. Es sei ferner daran erinnert, dass die Jodmethylate selbst sehr beständiger, ringförmiger Basen, wie z. B. in der Pyrrolidin- und Piperidin-Reihe, leicht Aufspaltung erleiden. Das Studium von am Stickstoff alkylirten Derivaten des Aethylenimins hat übrigens Hr. Frobenius im hiesigen Laboratorium bereits in Angriff genommen.

Dass das Dimethylenimin keine Doppelbildung enthalten kann, ergibt sich aus dem Verhalten der Base gegen Kaliumpermanganat³⁾. Die Base reducirt bei gewöhnlicher Temperatur

¹⁾ Diese Berichte 88, 557.

²⁾ Diese Berichte 28, 2981.

³⁾ Die Anregung zu diesem Versuche hat Hr. A. von Baeyer gelegentlich einer Discussion auf der Naturforscherversammlung zu München gegeben.

weder in alkalischer, noch neutraler, noch saurer Lösung Permanganat. Sie unterscheidet sich also auch hierin gänzlich von der ungesättigten Base, welche Duden und Macintyre beschreiben.

Somit ist das »Vinylamin« noch unbekannt, und die so bezeichnete Base Gabriel's als Dimethylenimin (Aethylenimin) anzusprechen.

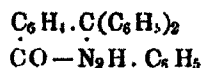
124. J. Wedel: Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige Lactone.

(Eingegangen am 12. März.)

W. Wislicenus¹⁾ hat festgestellt, dass bei längerem Erwärmen von Phtalid mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade ein Additionsproduct entsteht, dem höchst wahrscheinlich die Formel



zukommt. Manche Lactone, z. B. das Saccharin²⁾, vermögen die Elemente des Phenylhydrazins sogar schon beim Erwärmen mit einer verdünnten essigsauren Lösung des Letzteren zu addiren. Andere Lactone liefern mit Phenylhydrazin (bei höherer Temperatur) nicht Additions-, sondern Condensations-Producte³⁾. Das Diphenylphtalid z. B. giebt einen Körper, dem R. Meyer und Saul die Formel



zuschreiben.

Beim Benzalphtalid⁴⁾ scheint die Einwirkung des Phenylhydrazins in complicirter Art vor sich zu gehen.

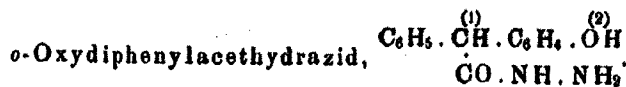
In Anbetracht dieses so mannigfachen Verlaufes der Reaction zwischen Phenylhydrazin und Lactonen schien es angezeigt, auch die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Lactone zu untersuchen. Ich habe mich dieser Aufgabe auf Veranlassung des Hrn. Professor Dr. A. Bistrzycki gern unterzogen.

¹⁾ Diese Berichte 20, 401; vgl. V. Meyer und Münchmeyer, ebenda 19, 1707 und 2132.

²⁾ E. Fischer und Passmore, diese Berichte 22, 2733.

³⁾ v. Hemmelmayr, Monatsb. für Chem. 13, 669; 14, 398. R. Meyer und Saul, diese Berichte 26, 1271. Gattermann und Ganzert, ebenda 32, 1133.

⁴⁾ J. Ephraim, diese Berichte 26, 1376.



Bei kurzem Kochen einer absolut-alkoholischen Lösung von 1 g *o*-Oxydiphenylacetylacton¹⁾ mit 2 g der käuflichen, 50-procentigen, wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat scheidet sich in sehr guter Ausbeute ein schweres Krystallpulver ab, das, aus starkem Alkohol umkrystallisirt, farblose, glänzende, mikroskopische Nadeln bildet. Sie sind in den üblichen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich und schmelzen bei 220° unter Zersetzung.

0.1839 g Sbst.: 0.4700 g CO₂, 0.0892 g H₂O. — 0.1738 g Sbst.: 18.6 ccm N (15°, 709 mm).

C₁₄H₁₄O₂N₂. Ber. C 69.42, H 5.78, N 11.57.
Gef. » 69.70, » 5.99, » 11.72.

Wie die Analysen ergeben, ist der Körper durch Addition von Hydrazin an das Lacton entstanden. Von den beiden für ihn möglichen Formeln:



ist die Erstere die sehr viel wahrscheinlichere nach den Feststellungen von G. Cramer²⁾ an dem (offenbar analogen) Additionsproduct aus Ammoniak und *o*-Oxydiphenylbromessigsäurelacton. Das vorliegende Hydrazid wird von verdünnter Salzsäure wie auch von verdünnter Kalilauge schon in der Kälte leicht gelöst. Aus der kalten alkalischen Lösung wird es durch Einleiten von Kohlendioxyd unverändert wieder ausgeschieden, ein Verhalten, das gleichfalls für die Formel I und gegen die Formel II spricht. Kocht man die alkalische Lösung, so wird, wie vorauszusehen war, Hydrazin abgespalten.

Löst man das Hydrazid in kalter destillirter Schwefelsäure und setzt zu der anfangs farblosen Lösung eine Spar fein gepulverten Kaliumbichromats hinzu, so entsteht momentan eine intensiv blauviolette Färbung. Dieselbe verschwindet beim Verdünnen mit Wasser und geht beim Erwärmen in eine olivengelbe über. Dieses Hydrazid zeigt also die Bülow'sche Reaction³⁾ der Phenylhydrazide.

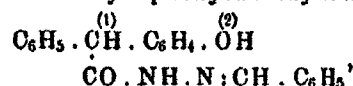
Wie zu erwarten war, verbindet sich das *o*-Oxydiphenylhydrazid mit Aldehyden unter den von Curtius und Struve⁴⁾ für andere Säurehydrazide angegebenen Bedingungen.

¹⁾ Bistrzycki und Flatau, diese Berichte 28, 989; 30, 124; dasselbe dürfte gegenwärtig das am leichtesten zugängliche Lacton vorstellen.

²⁾ Diese Berichte 31, 2814.

³⁾ Ann. d. Chem. 236, 195.

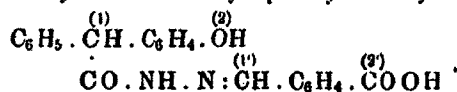
⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. N F. 50, 301.

Benzal-*o*-oxydiphenylacethydrazid,

wird beim andauernden Schütteln ¹⁾ einer kalten, etwa 1-procentigen wässrigen Lösung des Hydrazids mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd als voluminöse Masse ausgeschieden. Es krystallisirt aus Alkohol in Tafeln vom Schmp. 171°, die in Alkohol, Eisessig, Toluol in der Wärme leicht löslich, in Chloroform und Ligroin dagegen so gut wie unlöslich sind.

0.1808 g Sbst.: 0.5034 g CO₂, 0.0910 g H₂O. — 0.1862 g Sbst.: 14.8 ccm N (20°, 709 mm).

C₂₁H₁₈O₂N₂. Ber. C 76.36, H 5.45, N 8.48.
Gef. » 75.93, » 5.59, » 8.50.

o-Carboxybenzal-*o*-oxydiphenylacethydrazid,

Unter denselben Bedingungen wie der Benzaldehyd condensirt sich auch die *o*-Phtalaldehydsäure mit dem obigen Säurehydrazid. Das Reactionsproduct wurde zunächst in Sodalösung gelöst und nach dem Filtriren der Lösung mit Salzsäure wieder ausgefällt; dann wurde es aus Alkohol krystallisirt. Farblose Tafel-Aggregate, die sich bei 145° zersetzen. Leicht löslich in warmem Alkohol und in Eisessig, weniger in Aether und Benzol. Die Löslichkeit der Verbindung in verdünnter, kalter Sodalösung beweist, dass die Carboxylgruppe der Phtalaldehydsäure unverändert geblieben ist.

0.1742 g Sbst.: 0.4494 g CO₂, 0.0784 g H₂O. — 0.1554 g Sbst.: 11 ccm N (18°, 715 mm).

C₂₃H₁₈O₄N₂. Ber. C 70.59, H 4.81, N 7.48.
Gef. » 70.36, » 5.00, » 7.71.

Versuche, die in Rede stehende Hydrazidsäure durch intramolekulare Abspaltung eines Moleküls Wasser in ein Phtalazonderivat²⁾ überzuführen, blieben leider erfolglos.



Hydrazinhydrat wirkt auf eine schwach erwärmte alkoholische Lösung von Phtalid noch leichter ein als auf das *o*-Oxydiphenylessigsäurelacton.

¹⁾ Im Apparat von Maull, diese Berichte 27, 1782.

²⁾ Vergl. Liebermann und Bistrzycki, diese Berichte 26, 535, und Gabriel und Neumann, daselbst 26, 523.

Auch hier wurde ein Additionsproduct erhalten, das aus Alkohol in feinen, langen Nadeln vom Schmp. 128° krystallisirt. Es ist in warmem Alkohol leicht, in Benzol und Chloroform schwer, in Ligroin und Aether nicht löslich. Durch verdünnte Kalilauge wird es schon in der Kälte in *o*-oxymethylbenzoesäures Kalium und Hydrazin gespalten. Abweichend vom *o*-Oxydiphenylhydrazid, zeigt es die Bülow'sche Reaction nicht.

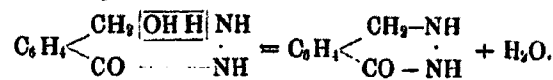
0.2118 g Sbst.: 0.4486 g CO₂, 0.1174 g H₂O. — 0.1516 g Sbst.: 23.8 ccm N (18°, 709 mm).

C₉H₁₀O₂N₂. Ber. C 57.83, H 6.02, N 16.86.

Gef. » 57.76, » 6.15, » 16.96.

Dasselbe Additionsproduct wurde bei mehrstündigem Kochen von Phtalid mit überschüssigem Hydrazinhydrat (50-procentige wässrige Lösung) ohne Alkoholzusatz erhalten. Ob beim Erhitzen auf noch höhere Temperatur und bei Ausschluss von Wasser nicht doch ein phtalimidinartiges Condensationsproduct erhalten werden kann, sollen spätere Versuche lehren.

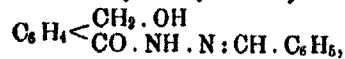
Es wurde nun versucht, ob das *o*-Oxymethylbenzhydrazid im Stande wäre, durch intramolekulare Wasserabspaltung in ein Dihydro-phtalazon überzugehen:



Als wasserentziehende Mittel kamen zur Anwendung concentrirte Schwefelsäure, Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid; in allen Fällen wurde jedoch nur Phtalid zurückgewonnen. Merkwürdiger Weise trat die gewünschte Ringschliessung auch dann nicht ein, als Hydrazinhydrat auf Phtalidchlorid¹⁾, C₆H₄ < $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \text{Cl} \\ \text{CO Cl} \end{array}$, reagiren gelassen wurde²⁾.

Das *o*-Oxymethylbenzhydrazid lässt sich unter den gleichen Bedingungen wie das Oxydiphenylacethydrazid mit Benzaldehyd und *o*-Phtalaldehydsäure condensiren. Das

Benzal-*o*-oxymethylbenzhydrazid,



krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, schuppenförmigen Blättchen. Schmp. 145°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser in Wasser, Ligroin und Aether, leicht löslich.

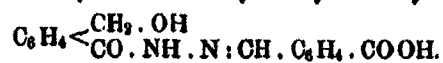
¹⁾ Dargestellt nach Kiel, Inaug.-Dissert., S. 9. Bonn, 1896.

²⁾ Es wurde zwar ein Reactionsproduct erhalten, doch zeigte seine nähere, noch nicht abgeschlossene Untersuchung, dass es das erwartete Dihydro-phtalazon nicht ist.

0.1658 g Sbst.: 0.4292 g CO₂, 0.0844 g H₂O. — 0.1922 g Sbst.: 19.6 ccm N (18°, 710 mm).

C₁₅H₁₄O₂N₂. Ber. C 70.86, H 5.51, N 11.02.
Gef. » 70.59, » 5.65, » 11.03.

o-Carboxybenzal-*o*-oxymethylbenzhydrazid,



Aus *o*-Oxymethylbenzhydrazid und *o*-Phtalaldehydsäure. Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln, die bei 115° schmelzen. Löslich in kalter, verdünnter Sodalösung.

0.1704 g Sbst.: 0.4018 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.1784 g Sbst.: 15.4 ccm N (19°, 718 mm).

C₁₅H₁₄O₄N₂. Ber. C 64.48, H 4.69, N 9.89.
Gef. » 64.30, » 4.95, » 9.33.

Ausser dem *o*-Oxydiphenyllessigsäurelacton und dem Phtalid, wurden noch Valerolacton und Cumarin der Einwirkung von Hydrazinhydrat unterworfen. Aus dem aliphatischen Lacton wurde zwar ein stickstoffhaltiges Reactionsproduct erhalten, das aber nicht in analysenreinen Zustand zu bringen war. Ebensowenig konnte das ölige Reactionsproduct aus Cumarin gereinigt werden.

Ferner wurden die beiden rein erhaltenen Säurehydrazide weiter untersucht, indem sie der Einwirkung von salpetriger Säure, ferner von Essigsäureanhydrid unterworfen wurden. Im ersteren Falle war die Bildung von Säureaziden¹⁾, im letzteren die von acetylierten Hydraziden²⁾ zu erwarten. Jedoch wirkte die salpetrige Säure unter den gewählten Bedingungen garnicht ein, während das Essigsäureanhydrid aus dem Säurehydrazid das entsprechende Lacton zurückbildete.

Freiburg i. d. Schweiz, I. Chem. Universitätslaboratorium.

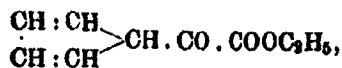
¹⁾ Curtius, Journ. für prakt. Chem. N. F. 50, 286.

²⁾ Curtius, Journ. für prakt. Chem. N. F. 50, 275.

125. Wilhelm Wislicenus: Ueber Fluoren- und Inden-Oxalester.

(Eingegangen am 15. März.)

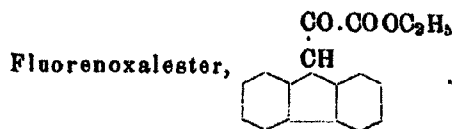
Im letzten Hefte dieser Berichte theilt J. Thiele¹⁾ Versuche über »Ketonreactionen« bei dem Cyclopentadien mit. So hat er es unter Anderem unternommen, diesen Körper mit Oxalester zu condensiren. Wenn auch bis jetzt stimmende Analysenzahlen nicht zu erhalten waren, so ist doch nicht daran zu zweifeln, dass er den Cyclopentadienoxalester,



bezw. seine Natriumverbindung dargestellt hat. Von den gleichen Gesichtspunkten, der Reactionsfähigkeit einer Methylengruppe zwischen zwei Aethyldoppelbindungen²⁾,



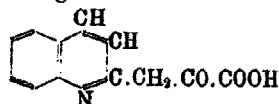
ausgehend habe ich den Fluoren- und Inden-Oxalester dargestellt und möchte über diese Synthesen berichten, um mir das Recht der weiteren Bearbeitung zu wahren.



3.4 g Natriumäthylat wurden in Benzol unter Zugabe von 7.3 g Oxalester gelöst und eine Benzollösung³⁾ von 8.4 g technischem Fluoren (Präparat von E. Merck, Schmp. 109—110°)⁴⁾ zugegeben. Nach mehrstündigem Stehen erstarrt die gelbe Lösung zu einem Krystallbrei, indem sich das gelbe Natriumsalz des Fluorenoxalesters ausscheidet. Da es an feuchter Luft rasch verschmiert, wird am besten die ganze Reactionsmasse mit Wasser, welches dabei alkalische

¹⁾ Diese Berichte 33, 666.

²⁾ Es genügt unter Umständen auch eine einzige Doppelbindung, um benachbarte Gruppen reactionsfähig zu machen, wie z. B. aus der Synthese der Chinaldinoxalsäure hervorgeht:



(Diese Berichte 30, 1479.)

³⁾ Auch in ätherischer Lösung verläuft die Synthese sehr gut.

⁴⁾ Schmelzpunkt des reinen Fluorens 114—115°.

Reaction annimmt, versetzt und die sich absondernde Benzolschicht mehrmals mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Die wässrig-alkalischen Lösungen geben beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure einen öligen Niederschlag. Derselbe wird in Aether gelöst. Nach dem Abdunsten desselben hinterbleibt ein sehr dickflüssiges, gelbes Oel, welches nach kurzer Zeit erstarrt. Es ist dies der Fluorenoxalester, dessen Menge etwa der des angewandten technischen Fluorens gleichkommt. Zur Reinigung wurde der Körper in etwas mehr als der Hälfte warmen Benzols gelöst, die Lösung filtrirt und warm mit dem 2–4-fachen Volum Petroläther (Sdp. 40–60°) versetzt. Er krystallisirt dann in Form glänzender, intensiv gelb gefärbter Nadelchen, die den Schmp. 74–76° zeigen.

0.1172 g Sbst.: 0.3286 g CO₂, 0.0544 g H₂O.

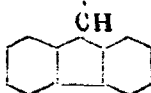
C₁₇H₁₄O₃. Ber. C 76.66, H 5.31.

Gef. » 76.48, » 5.44.

Der Fluorenoxalester ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, nur von Petroläther wird er auch in der Wärme in geringerer Menge gelöst. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt. Die Färbung verschwindet jedoch rasch. Die Kupferverbindung erhält man als eine gelbbraune, die Nickelverbindung als eine zeisiggrüne, amorphe Fällung, wenn man die alkoholischen Lösungen des Esters und der betreffenden Metallacetate mischt. Die Quecksilberverbindung dagegen ist krystallinisch, ihre Zusammensetzung dagegen noch nicht festgestellt.

Phenylhydrazon des Fluorenoxalesters,

C₂H₅OOCC : N₂H . C₆H₅



Wenn man molekulare Mengen Fluorenoxalester und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung zusammenbringt, entsteht sofort ein Niederschlag, welcher bei etwa 125° schmilzt und sich bei etwa 140° unter Blasenentwicklung (Wasserabspaltung?) zersetzt. Er ist wohl ein Additionsproduct, das man am einfachsten direct durch Umkrystallisiren aus Eisessig in das Phenylhydrazon verwandelt. Dieses bildet gelbe Kryställchen vom Schmp. 150–151°.

0.1478 g Sbst.: 0.4159 g CO₂, 0.0752 g H₂O. — 0.1559 g Sbst.: 10.7 ccm N (17°, 756 mm).

C₂₃H₂₀N₂O₂. Ber. C 77.48, H 5.66, N 7.83.

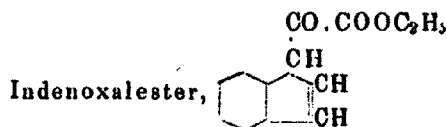
Gef. » 76.76, » 5.69, » 7.96.

Die Lösung des Phenylhydrazons in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid erst roth, bei weiterem Zusatz violett, durch Kaliumbichromatpulver roth, violett und schliesslich grün gefärbt.

Verseifung des Fluorenoxalsäureesters.

Der Fluorenoxalester zerfließt, auf ca. 15-procentige Natronlauge geworfen, zu gelben Oeltröpfchen, die sich dann mit gelber Farbe lösen. Beim Erwärmen tritt Verseifung ein und durch Ansäuern der alkalischen Lösung erhält man einen gelben Niederschlag. Aus Eisessig krystallisirt er in gelben, glänzenden Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 159—160°, wenn man die Temperatur langsam steigen lässt. Taucht man jedoch eine Probe in ein auf 145—150° vorgewärmtes Bad, so erfolgt das Schmelzen sofort. Lässt man dann abkühlen, so erstarrt die Masse unter 130° wieder und schmilzt nun erst bei 160—162°. Ueber 180° tritt Gasabspaltung ein. Eine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schmutzig dunkelbraune Färbung. Dies ist wahrscheinlich die Fluorenoxalsäure.

Ganz ähnlich und auf analoge Weise darstellbar wie der Fluorenoxalester ist der



welcher aus der wässrigen Lösung seiner Alkaliverbindung durch Säuren direct als krystallinischer, gelber Niederschlag vom Schmelzpunkt ca. 80° ausfällt. Die alkoholische Lösung giebt eine rothe Eisenreaction; die Färbung ist etwas beständiger als beim Fluorenoxalester. Die Reinigung dieses Körpers ist noch nicht vollständig gelungen, da er schwieriger krystallisirt.

Hrn. Dr. Osswald, der mich bei diesen Versuchen unterstützt hat, sage ich auch an dieser Stelle meinen Dank.

Bemerkt sei noch, dass die von Thiele erwähnte Nitrirung durch Aethylnitrat auch im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen ist. Hr. Endres hat aus Phenylacetat, Natriumäthylat und Aethylnitrat den Phenylnitrophenylacetat, C₆H₅.CH(NO₂).COOC₂H₅, als nicht destillirbares Oel erhalten, welches die Isomerieerscheinungen des Phenylnitromethans zeigt.

Würzburg, im März 1900.

126. F. W. Semmler: Borneol und Isoborneol.

(Eingegangen am 7. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Obgleich der Laurineencampher, $C_{10}H_{16}O$, und seine Derivate seit Lavoisier untersucht worden sind, so haben sich diese Verbindungen dennoch ihrer vollständigen Aufklärung entzogen. Zweifellos liegt der Grund für diese Erscheinung in der eigenthümlichen Anordnung der Atome in diesen Molekülen zu Ringen, sodass leichte Verschiebungen in den Kohlenstoffbindungen vorkommen können; namentlich die Einwirkung von sauren Reagentien, sowie Destillationen bei gewöhnlichem Druck über offener Flamme sind zu vermeiden, wenn wir einen untrüglichen Einblick in die Anordnung der Atome dieser Moleküle erhalten wollen. Hinzukommt, dass viele Campherivate in ihren physikalischen Constanten so nahe an einander liegende Werthe aufweisen, dass sie bisher für identisch gehalten wurden. Dieses Schicksal theilte auch das Isoborneol, $C_{10}H_{16}O$, welches verschiedene Chemiker öfter in den Händen gehabt haben, ohne dass sie in prägnanter Weise den Körper als verschieden vom Borneol erklären konnten. Montgolfier¹⁾ hat, indem er bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge oder Natrium auf Campher optisch verschieden active, hydrirte Producte erhielt, von einem »Camphol stable« und »Camphol instable« gesprochen; durch Erhitzen mit Stearinsäure sollte Letzterer wiederum in »Camphol stable« umgewandelt werden können. Einen neuen Namen, und zwar Isocamphol, gab Haller²⁾ dieser isomeren Verbindung, indem er meinte, dass nicht nur in optischer Beziehung, sondern auch in sonstigen physikalischen Constanten, wie Schmelzpunkt, Löslichkeit, Flüchtigkeit, sich gewisse Unterschiede vom Borneol vorfinden. Jedoch alle diese Andeutungen liessen die Chemiker skeptisch gegen eine unbedingte Annahme von verschiedenen Borneolen; erst die wissenschaftlich gründliche Untersuchung dieser Körper, ihre Darstellung, ihre Beschreibung von Seiten Bertram und Walbaum³⁾ lassen uns keinen Zweifel darüber, dass es zwei verschiedene Alkohole, ein Borneol und Isoborneol, giebt.

Während man früher vom Campher ausging zur Darstellung vom »Camphol instable«, erhielten die zuletzt genannten Forscher das Isoborneol aus dem Camphen.

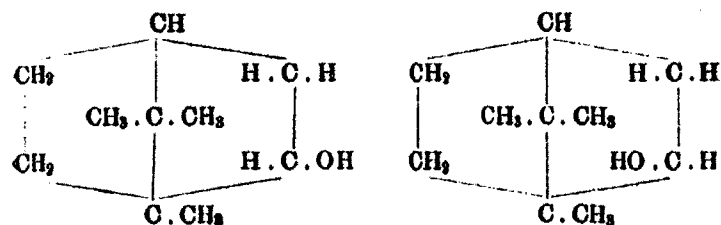
Zur bisherigen Constitutionsauffassung des Borneols und Isoborneols ist Folgendes zu bemerken. Sowohl Borneol wie Isoborneol sollen bei der Reduction des Camphers, $C_{10}H_{16}O$, entstehen; ferner

¹⁾ Compt. rend. 83, 341.

²⁾ Compt. rend. 109, 187.

Journ. f. prakt. Chem. 49, 1.

geben sowohl Borneol wie Isoborneol oxydirt Campher, $C_{10}H_{16}O$; beide Alkohole gehen, wenn auch verschieden leicht, in ein und dasselbe Camphen, $C_{10}H_{16}$, durch Wasserabspaltung über: Was lag also näher, als anzunehmen, dass sowohl Borneol als auch Isoborneol zu den secundären Alkoholen zu zählen, dass es stereoisomere Körper sind, die mit verschiedener Leichtigkeit Wasser abspalten. Diese Auffassung theilte man allgemein und gab ihnen z. B. folgende Formelbilder ¹⁾:



Die ersten Zweifel an der Richtigkeit dieser Auffassung kamen mir, als die Molekulargewichtsbestimmungen im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden; die Curve erschien mir für einen secundären Alkohol zu wenig ansteigend ²⁾. Aber Biltz selbst sagt: »Es ist indessen nach dem chemischen Verhalten des Isoborneols nicht möglich, an eine derartige (tertiäre) Constitution zu denken, da Borneol und Isoborneol, wie ihre gleichzeitige Entstehung aus Campher beweist, die Hydroxylgruppe an derselben Stelle haben müssen; vielmehr könnte man annehmen, dass es sich um eine stereochemische Verschiedenheit handelt.«

Auch von anderer Seite wurde dieser physikalischen Methode wenig Werth beigelegt. Die immerhin verschiedene Abspaltungsfähigkeit von Wasser aus dem Borneol und Isoborneol erschien manchen Chemikern bedenklich für die Annahme einer blossen Raumisomerie. Wagner ³⁾ z. B. glaubte ebenfalls die tertiäre Natur für Isoborneol in Betracht ziehen zu müssen.

Dies ist also die augenblickliche Auffassung über die Constitution des Borneols und Isoborneols: Sämmtliche chemische Reactionen sprechen für die Raumisomerie von Borneol und Isoborneol; auch die physikalischen Constanten führte man auf eine derartige verschiedene Anordnung der Atome im Raume zurück.

Die im Folgenden angegebenen Versuche sollen mit dieser Auffassung der Constitution von Borneol und Isoborneol brechen, sie sollen die Frage nach der Constitution des Letzteren, ob secundärer

¹⁾ Jünger und Klages, diese Berichte 29, 547.

²⁾ Biltz, Zeitschr. f. physikal. Chem. 27, 551.

³⁾ Chemikerzeitg. 1899, S. 930.

oder tertiärer Alkohol vorliegt, zur vollen Entscheidung bringen. Noch weiter; diese Versuche werden lehren, dass wir in der Anordnung der Kohlenstoffatome zum Molekül einen ganz anderen Körper im Isoborneol vor uns haben als im Borneol.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über das Linalool¹⁾ machte ich die Beobachtung, dass wir im Zinkstaub ein vorzügliches Mittel haben, um tertiären Alkoholen unter geeigneten Bedingungen den Sauerstoff zu entziehen; secundäre und primäre Alkohole reagieren bei dieser Einwirkung äusserst träge oder garnicht. Der Zinkstaub giebt uns also bei einwerthigen tertiären Alkoholen eine günstige Gelegenheit, zum Kohlenwasserstoff zu gelangen, diesen mit anderen zu vergleichen und, wenn er bekannt ist, das dem Alkohol zu Grunde liegende Kohlenstoffskelett kennen zu lernen.

Schliesst man Isoborneol mit der doppelten Menge Zinkstaub in Bomben ein und erhitzt eine halbe Stunde auf ca. 220°, so ist die Reaction beendigt. Die Bomben enthalten häufig Druck, der wahrscheinlich theilweise herrührt von abgespaltenem Wasserstoff. Man äthert am besten die Röhren aus und destillirt nach Entfernung des Aethers den Rückstand im Fractionirkolben.

Die Hauptmenge geht bei ca. 160—170° über; zurück bleibt etwas unverändertes Isoborneol. Destillirt man nun wiederholt diese Fraction über Kalium, so erhält man schliesslich einen Sdp. von 160—164° (uncorr.); Schmp. ca. 50° (unklar).

Gef. C 87.68, H 12.72.

$C_{10}H_{16}$ verl. 83.24 C, 11.76 H.

$C_{10}H_{18}$ verl. 86.95 C, 13.05 H.

Man erkennt, dass ein Gemenge von einem Terpen, $C_{10}H_{16}$, und einem wasserstoffreicheren Körper vorliegen muss. Schon der Schmp. von 50° weist auf einen Gehalt an Camphen hin; in der That wurde beim Oxydiren die für Camphen charakteristische Säure $C_{10}H_{16}O_2$, Schmp. 63°, erhalten. Um aus dem Gemenge das Camphen zu entfernen, löst man Ersteres in Eisessig auf, fügt so lange gepulvertes Kaliumpermanganat hinzu, als Letzteres in der Kälte einwirkt. Neutralisirt man nunmehr mit Soda und destillirt mit Wasserdämpfen ab, so geht ein sofort erstarrender Körper über, welcher zur weiteren Reinigung aus 95-proc. Alkohol umkrystallisirt wurde. Er bildet Farnkrautblättern-ähnliche Aggregate. Schmp. 85°; Sdp. 162° (uncorr.).

Gef. C 86.92, H 13.04.

Unzweifelhaft haben wir es also mit einem Dihydrocamphen zu thun, welches aus dem Isoborneol durch einfache Sauerstoffentziehung entstanden ist; Ausbeute ca. 75 pCt. der Theorie. Hieraus folgt zu-

¹⁾ Diese Berichte 27, 2520.

nächst, dass im Isoborneol zweifellos ein tertiärer Alkohol vorliegt; da die Sauerstoffentziehung sehr leicht vor sich geht, folgt ferner, dass dieses Hydrocamphen als Kohlenstoffskelett dem Isoborneol zu Grunde liegt.

Es ist nun die Frage, ob dem Borneol, nachdem es schon als von dem Isoborneol verschieden in seiner Alkoholnatur erkannt ist, dasselbe Kohlenstoffskelett zukommt als dem Isoborneol. Ist dies der Fall, dann muss auch dem Borneol derselbe Kohlenwasserstoff zu Grunde liegen. Den dem Borneol zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff erhalten wir auf folgende Weise.

Vorausgeschickt soll werden, dass es nicht gelingt, aus dem Borneol durch Einwirkung von Zinkstaub den Sauerstoff zu entfernen.

Wir haben aber in den Halogenderivaten Verbindungen, welchen wir, wenn sie nicht leicht Halogenwasserstoff abspalten, durch Reduction unter Anwendung von Natrium und Alkohol sämtlichen Halogengehalt durch Substitution von Halogen durch Wasserstoff entziehen können. Die Halogenverbindungen, welche dem Borneol entsprechen, spalten, wie wir wissen, schwer Halogenwasserstoff ab, müssen demnach, wie frühere Forscher bereits constatirt haben, leicht das Halogen gegen Wasserstoff austauschen. Das Bornylchlorid selbst eignet sich nun nicht gut für diesen Versuch, weil es Isobornylchlorid enthält. Deshalb geht man am besten vom künstlichen Campher, dem Pinenchlorhydrat, welches identisch ist mit dem dem Borneol entsprechenden reinen Bornylchlorid, aus.

Dieses Letztere lässt sich nun auf folgende Weise sehr leicht entchlören. 5 g Pinenchlorhydrat werden in ca. 100 g absolutem Alkohol aufgelöst und ca. 12 g Natrium allmählich zugesetzt. Es erfolgt reichliche Abscheidung von Chlornatrium. Man destillirt mit Wasserdampf ab und reducirt nochmals die übergehenden Krystalle, wenn sie noch nicht ganz chlorfrei sein sollten, auf angegebene Weise. Umkrystallisirt werden dieselben zur Reinigung aus 95-proc. Alkohol. Schmp. ca. 155°; Sdp. ca. 160—162° (uncorr.).

Gef. C 86.82, H 13.06.

Zweifellos liegt demnach ein Hydrocamphen, $C_{10}H_{18}$, vor, und zwar enthält es das Kohlenstoffskelett des Borneols. Dasselbe hat aber im Gegensatz zu dem aus Isoborneol gewonnenen, welches ich von nun ab Isohydrocamphen nennen will, einen viel höheren Schmelzpunkt; es löst sich schwerer in Alkohol; auch krystallographisch sind sie verschieden.

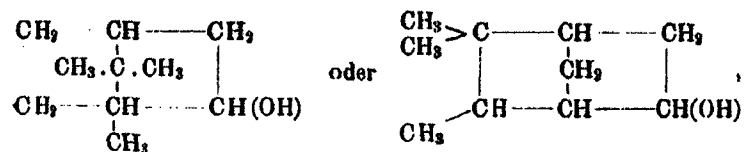
Hr. Prof. Deecke hierselbst sagt darüber Folgendes:

Borneol-Hydrocamphen: Lappige, zum Theil lückenhaft gewachsene, tafelförmige Krystalle von sechseitigem Umriss und mit schmalen Prismenflächen

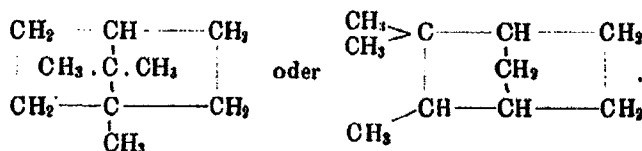
an den Seiten, völlig isotrop auf der grossen Fläche, höchstens etwas anormal doppelbrechend. Die Basis liefert ein verschwommenes einachsiges Interferenzbild, womit die hexagonale Natur der Substanz festgestellt ist. Die Lichtbrechung ist ziemlich stark, die Doppelbrechung scheint schwach zu sein. Iso-Hydrocamphen: liefert leicht beim Verdunsten des Lösungsmittels gestricke, farrenkrautartige, zierliche Krystallskelette, deren Aeste nahezu senkrecht auf einander stehen, deren einzelne Elemente aber so gerundet sind, dass Krystallformen nicht erkannt werden konnten. Im polarisirten Lichte blieb die Substanz dunkel, und es ist zu vermuthen, dass sie regulär krystallisirt. Das Iso-Hydrocamphen hat in seinen Krystallen die grösste Aehnlichkeit mit Camphen.

Hieraus folgt aber, dass, da die beiden Hydrocamphene, $C_{10}H_{18}$, verschieden sind, das dem Borneol zu Grunde liegende Kohlenstoffskelett auch ein anderes sein muss, als das dem Isoborneol zu Grunde liegende.

Welches ist nun die Constitution des Borneols? Wir können demselben, durch viele Thatsachen gestützt, folgende Formelbilder geben:



und daher dem Borneol-Dihydrocamphen:



Dem Iso-Hydrocamphen und ebenso dem Isoborneol kommt nach obigen Untersuchungen ein anderes Kohlenstoffskelett zu; die Entscheidung dieser Constitutionsfrage hängt ab von der Constitution des Camphens. Desgleichen folgt aus obigen Versuchen, dass das Borneol zum Isoborneol nicht im Verhältniss einer Stereoisomerie steht, sondern dass das Isoborneol nicht nur ein tertiärer Alkohol ist, sondern auch einem anderen Typus angehört als das Borneol.

127. Carl Otto Weber: Ueber die Natur des Kautschuks.
(Eingeg. am 21. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Henriques.)

I.

Die grossen experimentellen Schwierigkeiten des Arbeitens mit colloidalen Substanzen sind ohne Zweifel in erster Linie für die auffallend langsame Entwicklung der Chemie desselben verantwortlich. Schon das physikalische Verhalten dieser Körper ist ausserordentlich unbestimmt, indem dieselben an Stelle der sprunghaften Zustandsänderungen, die wir bei den Krystalloiden als Schmelz- bzw. Siedepunkt, sowie als Löslichkeit bezeichnen, nur durchaus continuirliche Veränderungen erleiden. In Folge dessen ist die Charakterisirung der Colloide und ihrer Derivate, die Isolirung und Reindarstellung derselben aus Reaktionsgemischen mit fast unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden.

Dies gilt von keinem Colloid in höherem Maasse, als von dem unter dem Namen Kautschuk bekannten Naturproduct, welches das wichtigste Rohmaterial einer, allerdings nur in ihren mechanischen Hilfsmitteln und Methoden, hochentwickelten Industrie bildet. Steht doch nicht einmal die Elementarzusammensetzung des Kautschuks unzweifelhaft fest, beziehungsweise gilt es noch als unentschieden, ob der Kautschuk ein Gemenge verschiedener Substanzen oder ein technisch einheitliches Product ist¹⁾. Bezüglich der Frage nach der Ursache der Verschiedenheit der zahlreichen verschiedenen Pflanzenfamilien entstammenden Kautschukvarietäten befinden wir uns noch völlig im Dunkeln.

Wird unbearbeiteter Rohkautschuk²⁾ mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff behandelt, so tritt nach und nach Lösung ein. Es wurde sehr frühzeitig beobachtet³⁾, dass bei diesem Lösungsprocess anscheinend eine Zerlegung des Kautschuks in zwei Bestandtheile, einen löslichen und einen unlöslichen von netzartigem Gefüge stattfindet. Ueber das Mengenverhältniss, in welchem diese beiden Bestandtheile im Kautschuk enthalten sind, finden sich in der Literatur höchst divergirende Angaben. Einerseits wird die Menge des unlöslichen Bestandtheils als zwischen 30–70 pCt. vom ursprünglichen Kautschukgewicht angegeben³⁾, während Gladstone und Hibbert⁴⁾ im Parakautschuk nur 4 pCt. desselben fanden. Ich habe daher zunächst die Frage erneuter Untersuchung unterzogen.

¹⁾ Henriques hat noch unlängst die Vermuthung ausgesprochen, dass der Kautschuk ein sauerstoffhaltiger Körper sein könnte.

²⁾ Alle folgenden Angaben beziehen sich, wo nicht ausdrücklich anders bemerkt, auf das Product von *Hevea brasiliensis* — Para-Kautschuk.

³⁾ Ladenburg, Handwörterbuch V, 479.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. 1888, 679.

Gladstone und Hibbert¹⁾ haben darauf hingewiesen, dass der unlösliche Antheil des Kautschuks vermuthlich seine Entstehung der Einwirkung von Hitze auf denselben während der Coagulirung verdankt und also nicht ein besonderer Bestandtheil der Kautschukmilch ist. Diese Forscher beobachteten nämlich, dass der lösliche Antheil des Kautschuks durch Erhitzen um so schwer löslicher wird, je höher die Temperatur, der er ausgesetzt wird, ist und je längere Zeit er erhitzt wird.

Aus diesem Grunde benutzte ich für die Untersuchung dieses Punktes nicht gewaschenen und getrockneten Rohkautschuk, sondern entnahm den inneren Theilen eines rohen Parablocks papierdünne Kautschukblätter. Diese enthalten natürlich eine erhebliche Menge Wasser, das ich zur Vermeidung jeder Hitzewirkung einfach durch wiederholte Behandlung mit Aceton entfernte. Dabei färben sich die erst weissen Kautschukblätter ledergelb. Dieselben werden sodann in einen Soxhlet-Apparat übertragen, von allen löslichen Bestandtheilen durch Extraction mit Aceton befreit und nun ohne vorheriges Trocknen in Chloroform zur Lösung gebracht. Nach vierzehntägigem Stehen, unterbrochen von häufigem Durchschütteln, wurde eine aus zwei Schichten bestehende Lösung erhalten. Die untere Schicht war eine völlig klare Lösung des löslichen Theils des Kautschuks, die obere bestand aus kleinen, unregelmässig geformten Klümpchen des unlöslichen Theils. Letztere wurden abgeschöpft und wiederholt mehrere Tage lang mit frischem Chloroform behandelt, bis die abgezogene Flüssigkeit, mit ihrem doppelten Volum Alkohol versetzt, nur noch eine eben wahrnehmbare Trübung, aber auch bei längerem Stehen keine Ausscheidung mehr gab.

Die Menge des unlöslichen Bestandtheils betrug sehr nahe 6.5 pCt. vom Trockengewicht des in Arbeit genommenen Rohkautschuks. In Chloroform, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff schwillt der unlösliche Theil zu enormem Volumen auf, ohne sich jedoch mehr als höchstens spurenweise zu lösen. Die ausgesprochen faserige Structur des in dünnen Schichten eingetrockneten Körpers ist, wie die Untersuchung mikroskopischer Präparate zeigt, nicht organischer Natur, in der Art pflanzlicher Gewebelemente, sondern scheint das Resultat eines eigenthümlichen Schrumpfungsprocesses während des Austrocknens zu sein, der an verschiedenen Punkten als Centren beginnend, netzartig vertheilte Linien, Zugmaxima repräsentirend, erzeugt. Sehr ähnliche Gebilde finden sich reichlich unter den von Bütschli²⁾ so eingehend untersuchten Gerinnungsschäumen.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Bütschli, Ueber Structuren. Leipzig 1898. Das Studium dieses hervorragenden Beitrags zur Physik der Colloide ist für den mit dem Studium der Colloide sich befassenden Chemiker ganz unentbehrlich.

Die durch Lösungsmittel geschwellte Masse ist ohne jede Klebrigkeit und besitzt, wenn trocken und in grösseren Stücken, grosse Zähigkeit, aber sehr geringe Dehbarkeit. Die Elementaranalyse dieses Körpers gab die folgenden Zahlen:

0.1440 g Sbst.: 0.3174 g CO₂, 0.1407 g H₂O.

C₂₀H₃₁O₁₀. Ber. C 61.64, H 10.95.

Gef. » 61.13, » 10.85.

Die Analyse des löslichen Antheiles ohne weitere Reinigung ergab:

0.1151 g Sbst.: 0.3651 g CO₂, 0.1201 g H₂O.

C₁₀H₁₆. Ber. C 88.23, H 11.76.

Gef. » 86.51, » 11.59.

Wie ersichtlich, enthält der den löslichen Antheil bildende Körper noch beinahe 2 pCt. Sauerstoff. Ich werde fernerhin zeigen, dass durch weitere Reinigung desselben der Sauerstoff auf ein verschwindend kleines Minimum reducirt ist. Wohl aber möchte ich schon hier darauf hinweisen, dass das Verhältniss C:H sehr genau den Zahlen 10:16 entspricht.

Diese beiden Analysen gestatten nun bereits die durch die ganze Kautschukliteratur sich hindurchziehende, ursprünglich von Payen stammende Behauptung¹⁾ der Identität der chemischen Zusammensetzung des löslichen und des unlöslichen Theils des Kautschuks als unrichtig zu erkennen. Sie gestatten uns ferner, die übertriebenen Angaben über die Menge des unlöslichen Bestandtheils im Kautschuk auf ein sehr bescheidenes Maass zu reduciren. Ebenso zeigt sich die Unrichtigkeit der bereits erwähnten, von Gladstone und Hibbert ausgesprochenen Vermuthung, dass der unlösliche Theil des Kautschuks seine Entstehung der Einwirkung von Hitze auf denselben während des Trocknens verdanke.

Der unlösliche Bestandtheil selbst ist bemerkenswerth durch seinen hohen Wasserstoff- und seinen überraschend grossen Sauerstoff-Gehalt. In dieser Beziehung erscheint es mir besonders erwähnenswerth, dass sich aus der Analyse des von Spiller aus durch Luft oxydirtem Kautschuk erhaltenen Harzes die Formel C₂₀H₃₁O₁₀

¹⁾ Ueber diesen Punkt findet sich in Seeligmann, Le caoutchouc et la gutta percha, Paris 1896, auf p. 113: »Le caoutchouc est en effet formé de deux substances isomériques«, und p. 173: »Ce que nous appelons caoutchouc n'est pas un hydrocarbure fixe et déterminé, mais un mélange d'au moins deux hydrocarbures polymères à équivalents élevés derivant d'un carbure fondamental C₅H₈ et dont l'un possède au plus haut degré la nervosité, l'autre l'adhésivité«.

berechnet. Der ganze Unterschied zwischen Spiller's Harz, das, nebenbei bemerkt, wieder genau das Verhältniss C : H = 10 : 16 aufweist, und dem unlöslichen Bestandtheil des Kautschuks, besteht also in einem erheblichen Mehr von Wasserstoff in dem Letzteren. Für die Beurtheilung der Reinheit dieser beiden Körper besitzen wir allerdings weder physikalische, noch unmittelbar einleuchtende, chemische Anhaltspunkte, sodass deren Analysenzahlen und die daraus berechneten Formeln vorläufig nur als allgemein quantitativer Ausdruck der generellen Beziehungen der betreffenden Körper gelten können. Sehr beachtenswerth und in gewissem Grade für die Reinheit dieser Substanzen sprechend erscheint mir der Umstand, dass offenbar beiden dieselbe Kohlenwasserstoffeinheit C_{30} zu Grunde liegt, die uns, wie ich weiterhin zeigen werde, auch bei wohldefinierten Kautschukderivaten wiederholt aufstösst.

In mancher Beziehung beachtenswerth ist auch der Umstand, dass während Spiller's Harz offenbar ein Sauerstoffadditionsproduct des Kautschukkohlenwasserstoffs (Polypren, $n-C_{10}H_{16}$) ist, der unlösliche Bestandtheil des Kautschuks nicht in gleicher Weise aufgefasst werden kann. Ich halte es überhaupt für unwahrscheinlich, dass derselbe ein Umwandlungsproduct des Kautschuks darstellt, und bin eher geneigt, in demselben ein Bindeglied zwischen gewissen niederen Kohlehydraten und dem Polypren zu erblicken.

Ich habe mich vielfach bemüht, ähnliche unlösliche Körper in anderen Kautschuksorten aufzufinden und in dieser Beziehung die Sorten Congo Ball, Lagos, Borneo und Assam untersucht, jedoch mit durchaus negativem Resultat.

Der leicht lösliche Antheil des Kautschuks enthält noch immer gegen 2 pCt. Sauerstoff. Wird eine sehr verdünnte Lösung desselben (0.1 pCt.) tropfenweise mit Alkohol versetzt, so bildet sich eine milchige Trübung. Eine solche Emulsion filtrirt unverändert. Durch kräftiges Schütteln entsteht in derselben eine feinflockige Ausscheidung, die von der nunmehr wieder vollkommen klaren Lösung durch Filtration getrennt werden kann. Aus dem Filtrat wird nun der Kautschuk durch überschüssigen Alkohol gefällt und nach wiederholtem Waschen mit Alkohol in einer Wasserstoff- oder Kohlensäure-Atmosphäre getrocknet. Auf diese Weise wurde folgendes Product erhalten:

0.1894 g Sbst.: 0.6108 g CO_2 , 0.2024 g H_2O .

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 87.24, H 11.76 %).
Gef. » 87.91, » 11.86.

¹⁾ Gladstone und Hibbert (loc. cit.) fanden: C 87.46, H 12.00.

Obgleich ein solches Präparat sich nicht immer und nicht aus jedem Präparat erhalten lässt, so sind doch Präparate mit höchstens 0.4 pCt. Sauerstoff bei einiger Sorgfalt, besonders in der Wahl des Rohmaterials, leicht erhältlich. Es kann daher für die Hauptmasse des Kautschuks, den löslichen Antheil desselben, dessen Kohlenwasserstoffnatur, ausgedrückt in der Polyterpenformel $n\text{-C}_{10}\text{H}_{16}$, als erwiesen angesehen werden.

Wir haben uns nun zunächst die Frage vorzulegen, ob der im löslichen Antheil des Kautschuks enthaltene Sauerstoff als ein Oxydationsproduct des Polyprens, oder in Form molekularer Fragmente des unlöslichen Theils vorhanden ist. Leider erweist sich die directe Beantwortung dieser Frage mit vorläufig unüberwindlichen Schwierigkeiten verknüpft, da der sauerstoffhaltige Körper, gerade wie das Polypren selbst, ein typisches Colloid ist, zu dessen befriedigender Trennung unsere physikalischen Trennungsmethoden unzulänglich sind. Es scheint mir aber, dass die Elementaranalyse auf diese Frage wichtiges Licht werfen kann, obgleich sie natürlich zu deren präziser Lösung nicht ausreicht. Bei der Analyse einer grossen Zahl von verschiedenen Kautschuksorten, die alle einer vorherigen sorgfältigen Reinigung durch Extraction mit Aceton unterworfen worden waren, wurden Zahlen erhalten, die sehr weit von einander, sowie von den für Polypren berechneten abweichen. Die verschiedenen Kautschuksorten weisen in Bezug auf ihren Sauerstoffgehalt sehr erhebliche Unterschiede auf, und dasselbe gilt für verschiedene Muster gleicher Provenienz. Es stellte sich aber auch ganz unzweifelhaft heraus, dass das Verhältniss $\text{C}:\text{H} = 10:16$ von dem Sauerstoffgehalt nur in äusserst geringem Grade, wenn überhaupt beeinflusst wird. Ich lasse hier eine summarische Tabelle der Analysenzahlen einer Anzahl von verschiedenen Kautschuksorten folgen:

Kautschuksorte		C	H	O	
		pCt.	pCt.	100pCt.—(C+H)	C:H
Pará	(1)	87.87	11.51	0.61	10:15.7
Congo Ball	(2)	85.15	10.82	4.02	10:15.2
»	(1)	86.41	11.07	2.51	10:15.3
Borneo	(2)	86.63	10.83	2.53	10:15.0
»	(1)	87.76	11.28	1.00	10:15.3
Ceara	(2)	83.21	11.41	5.37	10:16.4
»	(1)	86.20	11.56	2.23	10:16.0
Lagos	(2)	86.11	11.54	2.34	10:16.0
Sierra Leone	(2)	86.88	11.34	2.27	10:15.7
Assam	(2)	87.17	11.47	1.35	10:15.8
Mangaboira	(2)	87.08	11.39	1.52	10:15.7

(1) Durch Extraction mit Aceton gereinigt und einmal fractionirt gefällt.

(2) Durch Extraction mit Aceton gereinigt.

Aus diesen Zahlen erhellt zur Genüge die bemerkenswerthe Thatsache, dass alle Kautschuksorten wesentlich aus einem Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ bestehen, ferner aber, dass der sehr wechselnde Sauerstoffgehalt dieser Kautschuksorten das Verhältniss C:H ungestört lässt. Dies ist aber nur möglich, wenn die sauerstoffhaltigen Körper lediglich Additionsproducte von $C_{10}H_{16}$ und Sauerstoff sind. Dass in der That der Kautschuk grosse Neigung hat, Sauerstoff zu addiren, geht einerseits aus der Zusammensetzung des bereits erwähnten Spiller'schen Kautschukharzes, andererseits aus der Thatsache hervor, dass ein in warmer Luft getrocknetes »Kautschukfell« einen Sauerstoffgehalt von 5.9 pCt., ein Theil desselben Fells, im Vacuum getrocknet, einen Sauerstoffgehalt von 1.7 pCt. aufwies.

Es darf also nach dem Vorstehenden als erwiesen gelten, dass die Hauptmenge des Kautschuks aus einem Kohlenwasserstoff, $n-C_{10}H_{16}$, besteht, der in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich ist, dass daneben, wenigstens in Pará, sich eine geringe Menge eines in den genannten Lösungsmitteln unlöslichen Körpers von erheblich höherem Wasserstoffgehalt und hohem Sauerstoffgehalt findet, sowie dass als weitere Verunreinigungen Sauerstoffadditionsproducte des Polyprens stets vorhanden sind, die diesem gegenüber keine Löslichkeitsunterschiede aufweisen.

Die im Kautschuk enthaltenen Sauerstoffadditionsproducte scheinen auf das chemische Verhalten desselben einen nicht messbaren Einfluss auszuüben. Es gilt das eben so sehr von der als chemische Reaction schlecht definirten Vulcanisation, als auch von den weiter unten zu besprechenden Polyprenverbindungen. Es scheint mir dies ebenfalls auf ein sehr bedeutendes Molekulargewicht des Kautschuks hinzuweisen. Hierüber ist allerdings gegenwärtig sehr wenig bekannt.

Dass die Colloide, als eine Körperklasse betrachtet, sich in erster Linie durch ein ausserordentlich hohes Molekulargewicht auszeichnen, wird wohl gegenwärtig allgemein zugegeben¹⁾, es ist aber überhaupt noch eine offene Frage, ob die Colloide Moleküle, das heisst endliche Atomcomplexe, darstellen. Versuche, die Molekulargewichte colloïdaler Substanzen zu bestimmen, wurden von Pfeiffer²⁾, Linebarger³⁾, Sabanejew und Alexandrow⁴⁾, Vaubel⁵⁾, sowie Gladstone und Hibbert⁶⁾ angestellt, wobei Werthe von 1000 bis 14000 erhalten

¹⁾ Vergl. übrigens Krafft's Arbeiten über diesen Gegenstand: Diese Berichte 28, 2573; 29, 1328.

²⁾ Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877.

³⁾ Sil. Journ. 1892, 218.

⁴⁾ Mem. Petersb. Acad. 35, 9.

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 60, 55.

⁶⁾ Phil. Mag. 28, 38.

wurden. Gladstone und Hibbert untersuchten den Kautschuk in dieser Beziehung und fanden für denselben die Zahl 6504. Es deuten aber mehrere Umstände darauf hin, dass die vermutheten Molekulargewichte der Colloïde die Molekulargewichte hochaggregirter Molekül-complexe sind, die durch Aenderung in der Beschaffenheit der Lösungsmittel in kleinere Complexe gespalten werden können. Experimentelle Zahlenbelege hierüber stehen mir noch nicht zu Gebote, es scheint mir aber hierauf die Thatsache hinzudeuten¹⁾, dass bei vorsichtigem Zusatz von Fällungsmitteln zu concentrirten, gallertartigen Lösungen der Colloïde unter bestimmten Bedingungen überhaupt keine Fällung, sondern totale Verflüssigung der Gallerte eintritt. Derartig verflüssigte Gallerten sind vollkommen klar und erhalten sich in dieser Form unbestimmt lange ohne Veränderung. Gallertartige Lösungen von Cellulosesulfocarbonat, Cellulosenitrat, Cellulose-tetracetat und Kautschuk zeigen diese Erscheinung in überraschender Weise.

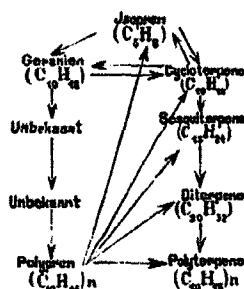
Die directe Bestimmung des Molekulargewichts des Kautschuks ist mit ausserordentlich grossen Schwierigkeiten verknüpft, indem schon sehr verdünnte Lösungen eine bedeutende Viscosität besitzen und sich auch nicht zum Sieden erhitzen lassen ohne Entstehung von Ausscheidungen an den Wänden des Siedegefässes. Letztere Schwierigkeit tritt auch ein bei dem Versuche, das Molekulargewicht des Kautschuks aus dem von Gladstone und Hibbert zuerst dargestellten Bromid $C_{10}H_{16}Br_4$ oder dem Chlorid $C_{10}H_{14}Cl_2$ abzuleiten. Es eignen sich diese Verbindungen aber ferner schlecht für diesen Zweck, da sie das an und für sich schon sehr hohe Molekulargewicht des Polyprens in Folge der Halogenanhäufung um mehr als das Dreifache vergrössern. Die nachstehenden Versuche wurden zum grossen Theil in der Hoffnung unternommen, auf ein nicht colloïdales Polyprinderivat zu stossen.

Chlorderivate. Gladstone und Hibbert²⁾ stellten durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Kautschuk in Chloroform den Körper $C_{10}H_{14}Cl_2$ dar. Die Zusammensetzung dieses Productes ist in völliger Uebereinstimmung mit dem von den Genannten bei der optischen Untersuchung des Kautschuks gewonnenen Resultat, dass Letzterer im Molekül $C_{10}H_{16}$ drei Doppelbindungen enthält. Es folgt hieraus die in Bezug auf die Constitution des Polyprens wichtige Annahme, dass dasselbe keine ringförmigen, sondern nur offene (olefinische) Kohlenstoffketten enthält. Demgemäss wäre also der Kautschuk in der Reihe der olefinischen Terpene, den Polyterpenen in der Reihe der Cycloterpene analog, und es wäre das Isopren ge-

¹⁾ Dieselbe findet wichtige technische Anwendung.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 1888, 682.

wissermaassen als die Muttersubstanz beider Reihen zu betrachten¹⁾, etwa in folgender Weise:



wobei die bisher bekannten Uebergänge von Gliedern der einen in solche der anderen Reihe durch Pfeile angedeutet sind.

Bromderivate. Gladstone und Hibbert beschreiben die Bromderivate $C_{10}H_{16}Br_4$ und $C_{10}H_{15}Br_5$. Von diesen ist das erste offenbar ein directes Additionsproduct, während das zweite seine Entstehung höchst wahrscheinlich dem Vorgang



verdankt.

Die Isolirung des Hexabromids selbst gelang bisher nicht.

Von den beiden existirenden Bromiden ist das Tetrabromid das Interessantere. Es entsteht leicht durch Addition von Brom an Kautschuk in einer Lösung von Chloroform. Aus dieser Lösung erhielten Gladstone und Hibbert das Tetrabromid entweder durch Verdampfung des Chloroforms oder durch Fällung mit Aether, fanden dasselbe aber stets sehr unbeständig und schon beim Trocknen Bromwasserstoff verlierend. Ich kann diese Angabe nur in dem Sinne bestätigen, dass beim Verdampfen der Chloroformlösung dieses Productes auf dem Wasserbad eine partielle Zersetzung desselben unvermeidlich ist; wird jedoch das Bromid mittels Alkohols gefüllt, so wird ein Product erhalten, das sich ohne jede Spur von Zersetzung bei 40–50° trocken lässt und das sich, wie ich weiterhin zeigen werde, gerade durch seine hervorragende Beständigkeit auszeichnet.

Lässt man die concentrirte (6-proc.) Chloroformlösung in möglichst dünnem Strahle in Alkohol einfließen, so scheidet sich das Bromid in Form eines continuirlichen Fadens ab. Verdünnte Lösungen (0.5–1-proc.) erleiden jedoch keine Fällung, sondern es entsteht eine vollkommen milchige Emulsion. Durch Zusatz einer geringen Menge einer alkoholischen Lösung von Ammoniumrhodanat scheidet sich

¹⁾ Wenigstens in chemischer Beziehung. Dass im pflanzlichen Metabolismus Isopren zunächst erzeugt wird und aus diesem sodann durch Polymerisation die verschiedenen Terpene entstehen, ist höchst unwahrscheinlich.

jedoch das Tetrabromid sofort in Form schneeweisser Flocken ab. Der gewonnene Körper gab folgende Analysenzahlen:

0.1786 g Sbst.: 0.2937 g AgBr.

$C_{10}H_{16}Br_4$. Ber. Br 70.17. Gef. Br 69.93.

In vereinzeltten Fällen wurde die Beobachtung gemacht, dass die Chloroformlösung des Tetrabromids sofort nach dessen Darstellung sich in eine Gallerte von rasch zunehmender Festigkeit verwandelte, die auf keine Weise wieder in Lösung gebracht werden konnte. Das aus dieser Gallerte dargestellte Bromid unterschied sich in seiner Zusammensetzung in keiner Weise von dem normalen Präparat, ist aber in allen Lösungsmitteln absolut unlöslich. In der Folge stellte sich heraus, dass eine gelatinisirende Lösung stets erhalten wird, wenn zur Lösung des für die Darstellung dienenden Kautschuks Chloroform verwendet wurde, das aus den Rückständen früherer Operationen zurückgewonnen worden war. Andererseits wurde in einem einzigen Falle ein Product erhalten, das sich in Benzol noch leichter als in Chloroform löste. Es ist übrigens kaum zweifelhaft, dass diese beiden, so verschiedenen Präparate die Endglieder einer anscheinend continuirlichen Serie von Präparaten von identischer Zusammensetzung, aber, in Bezug auf ihre Löslichkeit wenigstens, von wechselnder physikalischer Beschaffenheit sind. Dies ist wenigstens gegenwärtig der einzige Schluss, der aus den obigen Thatsachen, sowie aus dem Umstande zu ziehen ist, das selbst diejenigen Präparate von Tetrabromid, die sich in Bezug auf ihre Löslichkeit normal verhalten, bei näherer Untersuchung doch ganz erhebliche Unterschiede aufweisen betreffs der Leichtigkeit, mit der sie sich in Chloroform lösen. Die Vermuthung, dass die Temperatur, bei der die Darstellung des Tetrabromids unternommen wird, in dieser Beziehung von Einfluss sein könnte, liegt nahe, erwies sich aber als ganz einflusslos innerhalb der Grenzen von -5 bis $+20^{\circ}$. Ich bin geneigt anzunehmen, dass wir uns hier gegenüber einer speciellen Phase des Colloïdproblems befinden, die zu erklären uns unsere totale Unkenntniss der Bedingung des colloïdalen Zustandes nicht gestattet. Sicher ist nur, dass diese physikalischen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Bromide nicht zum Ausdruck kommen.

Die Lösungen des Polyprentetrabromids in Chloroform sind unzweifelhaft colloïdale Lösungen, und meine vielfachen Versuche, dieselben zur Bestimmung des Molekulargewichtes zu verwenden, scheiterten. In Kohlenwasserstoffen, Aether, Eisessig, Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff ist das Tetrabromid ganz unlöslich. In Anilin, Pyridin und Chinolin löst es sich bei gelindem Erwärmen, in Piperidin schon in der Kälte, aber die Lösung scheint in jedem Falle von partieller Zersetzung begleitet zu sein.

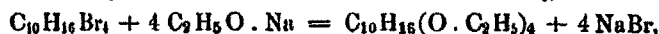
Beim Erhitzen des Tetrabromids auf 50–60° färbt sich dasselbe, unter Entwicklung von Bromwasserstoff, langsam röthlich-gelb. Bei höherer Temperatur geht diese Veränderung sehr rasch vor sich, und es bleibt schliesslich ein dunkelbraunes Pulver zurück, das aber selbst bei langem Erhitzen auf 130° noch erhebliche Mengen Brom enthält.

In Anbetracht der Veränderlichkeit des Bromids bei sehr mässiger Temperaturerhöhung ist seine Beständigkeit kochender alkoholischer Natronlauge gegenüber sehr bedeutend, indem auch nach langem Kochen nur ganz geringe Mengen von Bromwasserstoff abgespalten werden. Natriumäthylat wirkt wesentlich energischer, besonders bei Erhitzen unter Druck:

0.6240 g $C_{10}H_{16}Br_4$ wurden im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 100° erhitzt: Gewicht des unlöslichen weissen Rückstandes: 0.3623 g = 58.06 pCt.¹⁾ Br im Rückstand: 0.1134 g = 18.28 pCt. Br in Lösung: 0.3210 g = 51.44 pCt.

0.6154 g $C_{10}H_{16}Br_4$ wurden im geschlossenen Rohr 10 Stunden auf 120° erhitzt: Gewicht des unlöslichen weissen Rückstandes: 0.3438 g = 55.87 pCt. Br im Rückstand: 0.0828 g = 11.38 pCt. Br in Lösung: 0.3478 g = 56.51 pCt.

Der unlösliche weisse Körper wurde nicht näher untersucht. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Summe des Gewichtes desselben und des Gewichtes des in Lösung gegangenen Broms das Gewicht des angewandten Tetrabromids um 9.50 bzw. 12.38 pCt. überschreitet. Dies ist nur unter der Annahme verständlich, dass die Reaction wenigstens theilweise im Sinne der Gleichung:



verläuft.

Gegen starke Mineralsäuren verhält sich das Tetrabromid auffallend indifferent, selbst rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte kaum merkbar ein. Kochende Lösungen von Chromsäure oder Chromsäuregemische sind ohne Wirkung. Polypren-tetrabromid ist also durchaus nicht der höchst unbeständige Körper, als den Gladstone und Hibbert es beschrieben haben, sondern es ist eine bei gewöhnlicher Temperatur beständige, gegen chemische Reagentien im Allgemeinen sehr indifferente Substanz.

Jodderivate: Durch die ganze, auf Kautschuk bezügliche Literatur zieht sich die Angabe, dass Jod auf denselben ohne Einwirkung ist. Diese Angabe wird auch von Gladstone und Hibbert bestätigt. Es zeigte sich jedoch, dass beim Vermischen einer dreiprocentigen Lösung von Polypren in Schwefelkohlenstoff mit einem Ueberschuss einer concentrirten Lösung von Jod in demselben Lösungsmittel die ganze Masse nach 12-stündigem Stehen in eine gallertartige Masse verwandelt ist. Dieselbe wurde durch Seidengaze ge-

¹⁾ Die Procentzahlen sind alle auf das Gewicht des angewandten Tetrabromids bezogen.

presst und der so erhaltene dünne Brei in Alkohol eingetragen, filtrirt und der Filtrückstand bis zum Verschwinden der Jodreaction mit Alkohol gewaschen. Das so erhaltene, bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur getrocknete Product bildet ein eigelbes Pulver, das in allen versuchten Lösungsmitteln als unlöslich sich erwies. Unter partieller Zersetzung löst es sich in warmem Anilin und Piperidin. Dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, färbt sich die Substanz unter sehr geringer Jodabgabe dunkelbraun, dieselbe Veränderung geht auch langsam im diffusen Tageslicht vor sich und kann in gleicher Weise durch Erhitzen auf 80—100° bewirkt werden. Die Analyse dieses Körpers gab die folgenden Zahlen:

0.5470 g Sbst.: 0.7273 g AgJ. — 0.2008 g Sbst.: 0.1689 g CO₂, 0.0560 g H₂O.

C₂₀H₃₂J₆. Ber. C 23.21, H 3.09, J 73.69.

Gef. » 22.93, » 3.08, » 72.03.

In Anbetracht des Umstandes, dass der zur Darstellung dieses Präparats verwendete Kautschuk 1.94 pCt. Sauerstoff enthielt, befinden sich die gefundenen Zahlen mit den für C₂₀H₃₂J₆ berechneten in befriedigender Uebereinstimmung. Allerdings fehlen mir physikalische Beweise für Reinheit bezw. Einheitlichkeit des analysirten Körpers, aber die Existenz eines Polyprenjodids mit über 72 pCt. Jod ist jedenfalls eine interessante Thatsache.

Halogenwasserstoffsäuren: Die zerstörende Wirkung, besonders der gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren auf Kautschukschläuche und Stopfen ist eine tägliche Laboratoriumserfahrung. Es scheinen aber keine Versuche angestellt worden zu sein, die Natur dieser Einwirkung festzustellen.

Das Resultat der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Polypren hängt, wie zu erwarten, wesentlich davon ab, ob dieses Gas im trocknen oder feuchten Zustande angewandt wird. Es gelang mir im ersteren Falle nicht, Producte von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Die erhaltenen Reactionsproducte wiesen einen zwischen 11 und 18 pCt. schwankenden Chlorgehalt auf, während ein Polyprenchlorhydrat, C₁₀H₁₇Cl, einen Chlorgehalt von 20.22 pCt. zeigen sollte.

Behandelt man dagegen eine Lösung von Polypren in Chloroform mit feuchtem Chlorwasserstoffgas, so findet zunächst sehr energische Absorption statt. Dieselbe verlangsamt sich nach und nach und hört nach Verlauf von 10—12 Stunden ganz auf. Das Ende der Reaction lässt sich auch sehr gut daran erkennen, dass die behandelte Lösung im Verlauf eines kurzen Zeitintervalls ganz wesentlich dunkler und deutlich dünnflüssiger wird. Durch Eingiessen dieser Lösung in Alkohol wird ein in fadenförmigen, bei schnellerem Eingiessen klumpigen Massen sich ausscheidender, schneeweisser, sich zunächst noch zäh-

elastisch anföhlender K6rper gewonnen. Nach kurzem Stehen unter Alkohol wird dieser K6rper spr6de und bei Ber6hrung mit einem Glasstabe, h6ufig auch spontan, zerf6llt er sodann in ein sich sandig anf6hlendes Pulver. Dieses Product wird nach erfolgtem Waschen mit Alkohol im Exsiccator getrocknet und so als eine schneeweisse, leicht zerreibliche Masse erhalten, die in Chloroform ziemlich leicht, in allen anderen L6sungsmitteln unl6slich ist. Bei dem Versuche, dieses Product in warmem Anilin, Pyridin oder Piperidin zu l6sen, findet unter Salzs6ureabspaltung L6sung statt. Die Analyse dieses K6rpers lieferte nachstehende Resultate:

0.3837 g Sbst.: 0.5223 g AgCl. — 0.2188 g Sbst.: 0.4588 g CO₂, 0.1615 g H₂O.

C₁₀H₁₈Cl₂. Ber. C 57.41, H 8.62, Cl 33.97.

Gef. » 57.12, » 8.13, » 33.67.

Diese Zahlen befinden sich in guter Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung eines Polyprenndihydrochlorids. Das zur Darstellung dieses Pr6parats verwendete Polypren enthielt 2.10 pCt. Sauerstoff. Um diesen K6rper zu erhalten, ist es rathsam, w6hrend der Darstellung desselben die Temperatur der L6sung unter 10° zu halten, sowie behufs Verh6tung der Abspaltung von Chlorwasserstoff das gef6llte Product mit kaltem Alkohol zu waschen.

Schon beim Erhitzen auf 40° spaltet dieser K6rper Chlorwasserstoff ab. Dieser Vorgang erreicht jedoch ein Ende, sobald die Menge des r6ckst6ndigen Chlors auf etwa 18 pCt. gesunken ist und selbst eine Erh6hung der Temperatur auf 130° scheint diesen K6rper nicht weiter zu beeinflussen. Es darf hieraus wohl geschlossen werden, dass das Polyprenmonochlorhydrat ein verh6ltnissm6ssig best6ndiger K6rper ist.

Alle Versuche, entsprechende Hydrobromide und Hydrojodide darzustellen, schlugen fehl.

So interessant die vorstehend beschriebenen Verbindungen auch sind, sowohl vom rein chemischen, als auch vom technischen Gesichtspunkte, so sind dieselben doch nicht geeignet, uns einen Einblick in das Molekulargewicht des Polyprens, sowie im Weiteren in die Natur des Colloidmolek6ls zu verschaffen. Es ist ferner einleuchtend, dass, wenn das Molekulargewicht der Colloide thats6chlich so hoch ist, wie allgemein angenommen wird, es aussichtslos ist, das gew6nschte Ziel durch Darstellung von Additionsproducten des Polyprens zu erreichen. Weit geeigneter f6r obigen Zweck erscheint eine Gruppe von K6rpern, die auf einem eigenth6mlichen Wege aus Polyprentetrabromid erhalten wurden und die sich kurz als Sauerstoffabk6mmlinge des Polyprens bezeichnen lassen. Sie entstehen zun6chst durch Einwirkung von Phenol auf das Tetrabromid bei Temperaturen von 80—160° und lassen sich aus der auffallende Farben aufweisenden Schmelze leicht isoliren.

Die Operation wird auf dem Wasserbade, unter Bedingungen, die den Zutritt von Wasserdämpfen zu der Schmelze ausschliessen, ausgeführt. Es wurden zunächst 100 g Phenol auf dem Wasserbade geschmolzen, sodann 10 g Polypren-tetrabromid hinzugefügt und die Masse nun während 40 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Sofort beim Eintragen des Tetrabromids in das Phenol färbt sich Ersteres blaugrün, wird rasch schiefergrau, dunkelblau, unter Erweichung und vollständiger Lösung rothviolett. Im letzten Stadium tritt massenhafte Entwicklung von Bromwasserstoff auf. Die Reaction wird schliesslich durch Erhitzen während 10 Minuten auf 150° beendet. Zur Entfernung etwa der Reaction entgangener Antheile wird entweder die warme Schmelze durch ein dichtes Baumwollgewebe filtrirt, oder sie wird mit ihrem doppelten Volumen Aether versetzt, durch ein Faltenfilter filtrirt und der Aether abdestillirt. Die auf die eine oder andere Art gereinigte Schmelze wird in 1000 ccm einer 5-procentigen Lösung von Aetznatron eingeführt, die blass-braunviolette Lösung zum angehenden Sieden erhitzt und filtrirt. Wurde die Operation richtig geleitet, so bleiben nur unwägbar kleine Spuren einer unlöslichen Substanz auf dem Filter. Zu dem Filtrat setzt man nun langsam unter kräftigem Rühren 40–50 ccm Essigsäure (50-proc.), bis ein dunkelbläulich-grauer, bleibender Niederschlag entstanden ist. Die ganze Masse wird nun erhitzt, bis der Niederschlag deutlich flockig geworden ist. Es wird filtrirt, der noch stark alkalische Filtrirrückstand ohne auszuwaschen in etwa 750 ccm Wasser suspendirt und mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt. Hierbei schlägt die graue Farbe desselben in ein lebhaftes Rothbraun um. Dieser Niederschlag wird wieder erhitzt, bis er flockig geworden ist, filtrirt und neutral gewaschen. Das erhaltene Product bildet nach dem Trocknen eine lebhaft drabfarbene, amorphe Substanz, die sich leicht zu einem sammtweichen Pulver zerdrücken lässt. Dieselbe ist leicht mit brauner Farbe in wässriger und alkoholischer Natronlauge, ebenso in Alkohol, Aceton, Aether, Aethylacetat löslich, unlöslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther. Die Analyse lieferte nachstehende Zahlen:

I. 0.1622 g Subst.: 0.4785 g CO₂, 0.1184 g H₂O.

C₂₁H₃₆O₄. Ber. C 80.16, H 7.14.
Gef. » 80.15, » 7.42.

Diese Zahlen stimmen sehr befriedigend auf Tetroxyphenylpolyren, C₁₀H₁₆(O . C₆H₅)₄, dessen Bildung also durch die merkwürdige Reaction:

$$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_4 + 4 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH} = \text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_4 + 4 \text{HBr},$$

ausgedrückt wird.

In einer sehr grossen Zahl von Operationen, in denen die Ausbeute bestimmt wurde, ergab sich dieselbe höchst gleichmässig zu 60–60,5 pCt. vom Gewicht des angewandten Tetrabromids. Legen wir der Reaction obige Gleichung zu Grunde, so giebt diese Ausbeute über das Schicksal von fast genau 50 pCt. des angewandten Tetrabromids Auskunft. Was mit den anderen 50 pCt. geschieht, ist noch nicht gelungen, festzustellen. Man fühlt sich versucht, an eine Spaltung des complicirten Moleküls $(C_{10}H_{16})_n$ in $(C_{10}H_{16})_7$ zu denken, eine solche Spaltung ist aber doch sehr unwahrscheinlich in Anbetracht des Umstandes, dass Gladstone und Hibbert¹⁾ nachgewiesen haben, dass eine Lösung von Kautschuk in Toluol selbst bei längerem Erhitzen auf 200° keine Veränderung erleidet. Offenbar ist die obige Reaction nicht so einfach, als vorstehende Gleichung sie darstellt. Es geht dies unter Anderem auch aus dem Umstande hervor, dass bei Abänderung der Versuchsbedingungen wesentlich andere Reactionproducte erhalten werden.

Wird beispielsweise bei der Darstellung des oben beschriebenen Körpers (I) die Temperatur der Phenolschmelze auf 90–95° gehalten und das Reactionproduct, wie angegeben, isolirt, so wird eine in ihrem Aeusseren, sowie im Verhalten gegen Lösungsmittel, dem ersterwähnten Körper täuschend ähnliche Substanz erhalten, deren Analyse nachstehende Zahlen lieferte:

II. 0.1395 g Sbst.: 0.3860 g CO₂, 0.0846 g H₂O.
 $C_{31}H_{36}O_6$. Ber. C 75.55, H 6.66.
 Gef. » 75.41, » 6.73.

Dieser Körper wäre also wohl als ein Tetroxyphenyl-dioxypolypren — $C_{10}H_{16}O_2(O.C_6H_5)_4$ — zu bezeichnen. Die Bildung dieses Körpers erscheint ganz unverständlich. Dies gilt in noch höherem Grade von den Substanzen, die durch Fällung der Phenolschmelzen mit Benzol erhalten werden.

Wird die bei hoher Temperatur dargestellte Phenolschmelze (I) in 4000 ccm Benzol unter kräftigem Umschütteln eingetragen, so entsteht ein feinflockiger, purpurvioletter Niederschlag, der nach erfolgter Filtration, Waschen mit Benzol und Trocknen bei 40–50° ein weiches, röthlich-violettes Pulver bildet, das sich gegen Lösungsmittel genau wie das oben beschriebene Product (I) verhält, mit dem einzigen Unterschiede, dass es an Chloroform Spuren einer löslichen Substanz abgiebt. Nachstehend die Analyse dieses Products:

0.1662 g Sbst.: 0.4785 g CO₂, 0.1184 g H₂O.
 $C_{31}H_{36}O_4$. Ber. C 80.16, H 7.14.
 Gef. » 80.45, » 7.42.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1888, 686.

Es ist zu vermuthen, dass dieser Körper eine geringe Menge von Verunreinigungen enthält, im Uebrigen aber mit dem Product (I) identisch ist. Er lässt sich durchaus nicht immer von derselben Farbe erhalten und je heller seine Farbe, desto näher kommt er in seiner Zusammensetzung dem Product (I) ¹⁾.

Wird die Phenolschmelze bei niedriger Temperatur ausgeführt und die Fällung in Benzol wie vorstehend vorgenommen, so wird ein amorphes, prächtig indigofarbenes Pulver erhalten. Dasselbe löst sich mit rothvioletter Farbe in Alkohol, Aceton, Aethylacetat, Eisessig und Acetanhydrid. Es erscheint sehr wenig löslich in Chloroform und ist unlöslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die rothviolette Farbe dieser Lösungen verblasst rasch und verschwindet nach einigem Stehen gänzlich; sie hält sich am längsten in Eisessig. Die Analyse dieses Körpers gab nachstehende Zahlen, aus drei verschiedenen Präparaten erhalten:

III. $C_{40}H_{41}O_{10}$. Ber. C 70.48, H 6.02.
Gef. » 70.07, 70.09, 70.58, » 7.00, 6.78, 6.47.

Es ist kaum zweifelhaft, dass hier ein Körper $C_{40}H_{41}O_{10}(O.C_6H_5)_5$ vorliegt.

Allen diesen Körpern ist die Eigenschaft gemein, sich bei wiederholtem Lösen mehr oder weniger hydrolytisch zu verändern. Dieser Vorgang findet schon beim wiederholten Lösen in Aceton oder Alkohol und Wiederausfällung durch Eingiessen in Wasser statt. Ebenso beim längeren Erhitzen zum Sieden von Lösungen in den genannten Mitteln. Wie zu erwarten, tritt diese Wirkung in besonders hohem Grade hervor durch Lösung obiger Körper in alkoholischer und wässriger Natronlauge, Erhitzen zum Sieden und Fällung durch Eingiessen in viel sehr verdünnte Essigsäure. Es wurde auf diese Weise eine ganze Reihe von Körpern erhalten, die, soweit ich bis jetzt feststellen konnte, mehr oder weniger frei von Phenol sind. Auffallend regelmässig wird hierbei ein Product erhalten, dessen Analyse genau auf die Formel $C_{30}H_{32}O_4$ stimmende Zahlen liefert; verhältnissmässig selten entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_{30}H_{32}O_5$. In ihren allgemeinen Eigenschaften unterscheiden sich diese beiden Körper in nichts von einander und sehr wenig von den vorbeschriebenen Verbindungen. Aus verschiedenen Umständen geht es als wahrscheinlich hervor, dass diese Substanzen Gemenge von Tetroxyphenylpolypren, sowie des nachstehend beschriebenen Körpers (IV) sind.

¹⁾ Längere Zeit dem Lichte und der Luft ausgesetzt, verschwindet die violette Farbe dieses Körpers, der nunmehr auch in diesem Punkte genau dem mit (I) bezeichneten Product entspricht.

Sämmtliche obige Verbindungen gehen schliesslich unter dem Einfluss der genannten hydrolysirenden Agentien in einen Körper über, dessen Analyse nachstehende Zahlen lieferte:

IV. 0.2000 g Sbst.: 0.4481 g CO₂, 0.1218 g H₂O.

C₃₀H₃₈O₁₂. Ber. C 61.22, H 6.12.

Gef. » 61.11, » 6.76.

Dieser Körper bildet ein amorphes, hell ockerfarbiges Pulver, das auch in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel durchaus den vorbeschriebenen Körpern gleicht. Durch wiederholtes Lösen dieses Körpers in alkoholischer Natronlauge, Eingiessen in Wasser und Ausfällen mit Essigsäure wird ein Product erhalten, das ein rauhes, dunkelbraunes Pulver bildet, dessen Löslichkeit in den Lösungsmitteln dieser Körperklasse bedeutend vermindert ist. Seine Analyse ergab folgende Zahlen:

V. 0.1661 g Sbst.: 0.2501 g CO₂, 0.1030 g H₂O.

C₃₀H₄₀O₃₀. Ber. C 40.00, H 6.66.

Gef. » 41.06, » 6.88.

Dieser Körper, falls ihm die berechnete Zusammensetzung C₃₀H₄₀O₃₀ wirklich zukommen sollte, ist offenbar nicht ganz rein. Dies ist der Art seiner Entstehung nach auch kaum zu erwarten, und die Verunreinigung dürfte höchst wahrscheinlich aus niedrigeren Hydrationsproducten bestehen.

Durch Wiederholung der vorbeschriebenen hydratisirenden Behandlungsweise entstehen immer dunklere Producte, die bei der Fällung als gallertartige (colloïdale) Niederschläge erhalten werden, die in Farbe und Verhalten gallertigen Fällungen von Eisenoxydhydrat täuschend ähnlich sehen, sich wie dieses nur äusserst schwierig auswaschen lassen und unter enormem Volumverlust zu tief dunkelbraunen, harten Massen trocknen. Ich verzichte vorläufig auf die Wiedergabe von Analysen dieser Producte und bemerke nur, dass die beobachteten Zahlen darauf hinweisen, dass diese colloïdalen Körper beim Trocknen bei 100° weitgehende Wasserabspaltung erfahren.

Mit dem Tetroxyphenylpolyphen, C₁₀H₁₆(O . C₆H₅)₄, wurden Versuche zur Bestimmung des Molekulargewichts nach der Siedemethode ausgeführt. Hierbei stellte sich indessen heraus, dass eine langsame, vermuthlich hydrolytische Spaltung des in Lösung befindlichen Körpers stattfindet. Die in einer Bestimmung successiv ermittelten Werthe fallen stetig von 3907 auf 1560.

Die Untersuchung dieser merkwürdigen Körperklasse wird fortgesetzt. Schon hier sei jedoch bemerkt, dass die auffallende Reaction, der dieselben ihre Entstehung verdanken, nicht auf Phenol beschränkt

ist. Die Kresole, Butylphenol, Carvacrol, Thymol, reagiren in durchaus analoger Weise, wenn auch die Reaction erheblich langsamer verläuft. Dasselbe gilt auch von den Naphtolen. Von den mehrwerthigen Phenolen wirkt Resorcin mit geradezu stürmischer Heftigkeit unter Bildung einer eosinrothen Schmelze. Brenzcatechin und Hydrochinon reagiren sehr träge. Von substituirten Phenolen habe ich die drei Chlor-, sowie die Nitro-Phenole auf ihr Verhalten geprüft. Erstere reagiren alle sehr langsam unter Bildung von Producten mit hohem Chlorgehalt, dagegen gelang es mir nicht, die Reaction mit den Nitrophenolen in auch nur einigermaassen befriedigender Weise auszuführen. Höchst bemerkenswerth ist das Verhalten des Thiophenols¹⁾, das bei Wasserbadtemperatur das Tetrabromid leicht und vollständig löst, ohne dass selbst bei stundenlangem Erhitzen irgend welche Einwirkung bemerkbar wäre. Bei Erhitzen auf den Siedepunkt des Thiophenols findet langsame Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Tetrabromid statt. Das in Lösung befindliche Bromid nähert sich auf diese Weise immer mehr einem Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{12}$, doch ist es mir noch nicht gelungen, diesen Endzustand zu realisiren.

Phenoläther wirken auf das Tetrabromid nicht ein, selbst nicht beim Erhitzen auf ihren Siedepunkt. Hieraus, und wohl in gleicher Weise aus dem Verhalten des Thiophenols, geht hervor, dass es der Hydroxylwasserstoff der Phenole ist, der mit dem Brom des Tetrabromids in Reaction tritt, und dem entsprechend formulirte ich obige Verbindungen nach dem Typus der Phenoläther. Mit der Annahme dieser Constitution scheint allerdings die Löslichkeit dieser Körper in Natronlauge im Widerspruch zu stehen, indessen ist dieser Umstand wohl kaum genügend, um das erwähnte Reactionsverhalten in seiner Bedeutung zu entkräften.

Wie ich mich durch quantitative Versuche überzeugte, reagiren die Tetrabromide der Terpene mit den Phenolen aneinander ganz analog wie das Polyprentetrabromid. Ich habe in dieser Beziehung die Tetrabromide des Dipentens und des Cadiuens auf ihr Verhalten geprüft. Die hierbei auftretenden Farbenercheinungen sind den bei Anwendung von Polyprentetrabromid beobachteten durchaus ähnlich. Die eingehendere Untersuchung der aus letzterem Körper resultirenden Producte behalte ich mir vor, die Anwendung dieser Reaction dagegen auf die Terpene im Allgemeinen gedenke ich nicht zu verfolgen.

¹⁾ Ich möchte an dieser Stelle allen Collegen beim Arbeiten mit Thiophenol grösste Vorsicht empfehlen. Durch zufällige Benetzung der Hände mit verdünnter alkoholischer Thiophenollösung zog ich mir eine schwere, äusserst schmerzhaftige Hautaffection zu, deren Heilung Wochen in Anspruch nahm.

An dieser Stelle möchte ich meinem Assistenten, Hrn. Dr. F. Betteridge, meinen Dank für seine eifrige Unterstützung in den vielfach wiederholten Darstellungen der erwähnten Präparate, sowie in den vielen Dutzenden von Analysen derselben, auszusprechen.

Manchester, Februar 1900. Greengate India Robber and Cable Works.

128. C. Ris: Ueber schwefelhaltige Verbindungen aus *p*-Amidophenol und Oxyazobenzol.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Im Folgenden sollen einige Versuche beschrieben werden, welche zu neuen, schwefelhaltigen Körpern geführt haben, die sich als Zwischenverbindungen bei der Bildung von schwarzen Farbstoffen (vom Typus des sogenannten Vidalschwarz)¹⁾ charakterisiren.

Schmilzt man unter geeigneten Bedingungen ein Gemenge von *p*-Amidophenol, Oxyazobenzol und Schwefel, so gelangt man in ziemlich glatter Reaction zu einem farblosen, hochgeschwefelten Körper, dessen Bildung unter lebhafter Ammoniakentwicklung und Abspaltung von Anilin vor sich geht, während sich nur Spuren von Schwefelwasserstoff entwickeln.

Die beste Ausbeute lässt sich erhalten, wenn auf 4 Moleküle *p*-Amidophenol 2 Moleküle Oxyazobenzol und ca. 7 Atome Schwefel verwendet werden; die Einhaltung folgender Vorschrift giebt ein gutes Resultat²⁾.

In einem im Oelbade befindlichen Gefäss, welches ein gutes Rühren gestattet, z. B. einem Porzellanbecher von etwa 700 ccm Inhalt, schmilzt man 44 g *p*-Amidophenol, 40 g Oxyazobenzol und 21 g Schwefel zusammen und erhitzt unter gutem Rühren auf ca. 180–190°. Bei dieser Temperatur tritt eine sehr lebhaft und rasch verlaufende Reaction ein, die sich durch stromweise Ammoniakentwicklung und Auftreten von Anilindämpfen charakterisirt; Schwefelwasserstoff ist dagegen kaum nachweisbar; die Reaction ist innerhalb weniger Stunden beendet.

Die Schmelze wird nun mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, alsdann vom unlöslichen Rückstand abfiltrirt und aus dem Filtrat der neue Körper durch Zusatz von essigsaurem Natrium ausgefällt; der erhaltene, dicke, grünlich-weiße Niederschlag wird abfiltrirt und ausgewaschen. Beim Trocknen färbte er sich dunkel, selbst wenn dieses bei niedriger Temperatur und bei Luftabschluss vorgenommen wird.

¹⁾ Vergl. Deutsches Reichspatent No. 85 330.

²⁾ Das Verfahren wurde von J. R. Geigy & Co. zum Patent angemeldet.

Die Ausbeute aus obiger Schmelze beträgt ca. 60 g; der in heisser, verdünnter Salzsäure unlösliche Rückstand betrug ca. 20 g und erwies sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem durch weiteres Schmelzen des löslichen Körpers erhältlichen schwarzen Farbstoff; der Rest der Schmelze besteht aus Anilin, welches, wie Bestimmungen ergaben, nahezu quantitativ aus dem Oxyazobenzol abgespalten wird.

Der neue Körper zeigt nun ganz charakteristische Eigenschaften. Oxydationsmittel, wie z. B. Bichromat oder Eisenchlorid, erzeugen in der sauren Lösung tief schwarze Niederschläge, die sich in Natronlauge mit schwarzer Farbe auflösen; auch salpetrige Säure liefert einen schwarzen Niederschlag. Versetzt man die salzsaure Lösung mit Soda, so tritt zunächst Fällung ein, die mit mehr Soda wieder in Lösung geht; der Körper besitzt daher sowohl basischen als auch sauren Charakter. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft allmählich bläulich-grau; Wasserstoffsuperoxyd liefert einen dunkelblauen Niederschlag. Die Lösung in Schwefelnatrium ist farblos und oxydirt sich an der Luft nur sehr langsam. In Alkohol löst sich die Substanz mit hellgelblich-grauer Farbe; die Lösung trübt sich an der Luft nach kurzer Zeit und scheidet einen dicken, schwarzen Niederschlag aus. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Bleiacetat, so fällt ein dunkelgrauer Niederschlag des Bleisalzes aus. Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Körpers bei der Reduction, indem hierbei, z. B. mit Zinkstaub oder Zinn und Salzsäure, lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung eintritt; das erhaltene Reductionsproduct zeigt noch genau dieselben Reactionen wie das schwefelreichere Ausgangsmaterial, sodass man glauben könnte, denselben Körper in Händen zu haben. Auch beim Erhitzen auf etwa 200° findet Schwefelwasserstoffentwicklung statt und der Rückstand enthält dann einen in Alkalien und Schwefelalkalien löslichen schwarzen Farbstoff. Schmilzt man die Substanz mit Schwefel zusammen, so wird dieselbe glatt in einen schwarzen Farbstoff übergeführt, der nun in Säuren nicht mehr löslich ist, leicht dagegen in Alkalien und in Schwefelalkalien.

Die Substanz ist daher ein Zwischenproduct bei der Bildung eines schwarzen Schwefelfarbstoffs. Dieselbe liess sich auf keine Weise in krystallisirte Form überführen und auch krystallisirbare Derivate liessen sich bisher nicht erhalten; für die Analysen wurde der Körper durch mehrmaliges Umfüllen gereinigt. Eine Stickstoff- und Schwefel-Bestimmung ergab folgende Zahlen:

Gef. N 8.56, S 26.37.

Eine Schwefelbestimmung bei der reducirten Substanz ergab:

Gef. S 20.97.

Die Reaction ist übrigens einer allgemeineren Anwendbarkeit fähig; wenn an Stelle des *p*-Amidophenols das homologe *m*-Amido-

o-kresol oder *p*-Phenylendiamin verwendet wird, ferner an Stelle des Oxyazobenzols andere Oxyazoverbindungen, z. B. Anilin-azo-*o*-kresol oder auch Amidoazobenzol, so erhält man schwefelhaltige, säurelösliche Körper von ähnlichen Eigenschaften, jedoch ist die Reaction meist nicht so glatt, wie die oben beschriebene.

Es war nun ferner noch von Interesse zu untersuchen, ob nicht bei der Schwefelschmelze des *p*-Amidophenols für sich allein ebenfalls eine derartige Zwischenverbindung isolirt werden könne. Es ist dies in der That bei geeigneten Verfahren gelungen, und es erwies sich der Körper als verschieden von dem oben beschriebenen, aber auch als gänzlich verschieden von Leukothionol (*p*-Dioxythiodiphenylamin), dessen intermediäre Bildung man nach der von Vidal für die Constitution des Farbstoffs aufgestellten Theorie ¹⁾ hätte erwarten müssen.

Die Reaction zwischen *p*-Amidophenol allein und Schwefel verläuft anders als die oben beschriebene Schmelze. Eine heftige Reaction findet nicht statt und von Anfang an entweicht neben etwas Ammoniak sehr viel Schwefelwasserstoff; die Bildung des Farbstoffs überwiegt bei weitem diejenige des Zwischenproducts. Letzteres zu isoliren, gelingt nur, wenn man die Reaction schon bald nach deren Beginn unterbricht. Man schmilzt z. B. 2 Theile *p* Amidophenol mit ca. 1 Theil Schwefel kurze Zeit (5–10 Minuten) bei 190–200°, kocht alsdann die Schmelze mit verdünnter Salzsäure aus, filtrirt und versetzt das Filtrat mit essigsäurem Natrium. Hierdurch wird die Zwischenverbindung als grauweißer Niederschlag gefällt. Dieselbe zeigt im Ganzen ähnliches Verhalten wie die oben beschriebene, aber doch deutliche Unterschiede. Der Niederschlag in salzsaurer Lösung mit Bichromat ist nicht tief schwarz, sondern schwarzviolett und löst sich in Natronlauge nicht schwarz, sondern dunkelblau. Alkalische Lösungen, wie auch diejenige in Schwefelnatrium, oxydiren sich an der Luft bedeutend rascher, und zwar mit reinblauer, nicht bläulichgrauer, Färbung. Bei der Reduction wird ebenfalls Schwefelwasserstoff entwickelt und auch hier bleiben die Reactionen des reducirten Productes dieselben.

Analysen der durch mehrfaches Umfällen gereinigten Körper ergaben folgende Resultate:

Ursprüngliche Substanz . . .	N 8.25,	S 23.09.
Reducirte » . . .	—	» 17.91.

Dagegen berechnet sich für Leukothionol:



¹⁾ Vergl. *Moniteur scientifique* 1897, S. 655. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication 4, 1046.

Eigenthümlich ist den neuen Körpern die lockere Bindung eines Theiles des Schwefels, sodass dieser schon bei der Reduction als Schwefelwasserstoff abgespalten wird. Es ist zu vermuthen, dass dieser Schwefel an Stickstoff gebunden sei.

Bei den obigen Versuchen wurde ich durch Hrn. Dr. P. Mähly in dankenswerther Weise unterstützt.

Basel, Anilinfarbenfabrik von J. R. Geigy & Co.

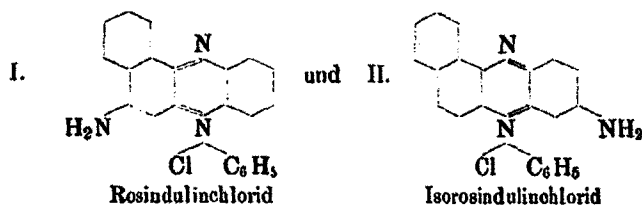
129. Richard Möhlau und W. Schaposchnikoff:
Ueber die Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzhydrol auf
Rosindulin und Isorosindulin.

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

(Eingegangen am 16. März.)

Nachdem festgestellt worden war¹⁾, dass die Condensation von Benzhydrolen mit Chinonen und chinoiden Verbindungen nur dann erfolgt, wenn diese der Parareihe angehören, schien es von Interesse zu untersuchen, ob nicht gewisse orthochinoide Körper auf Grund ihrer Fähigkeit, als parachinoide Verbindungen zu reagiren, dieser Umsetzung zugänglich sein würden.

Wir prüften zunächst die Chloride des Rosindulins und des Isorosindulins, für deren Constitution die Formeln



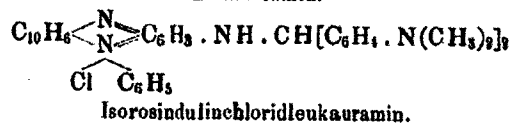
zur Zeit als den Thatsachen am besten entsprechend betrachtet werden. auf ihre Combinirbarkeit mit Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Zu unserer Ueberraschung fanden wir, dass sich mit diesem Hydrol nur das Isorosindulin und zwar in molekularem Verhältniss vereinigt. Das Rosindulin verhält sich dem Hydrol gegenüber durchaus indifferent.

Das Condensationsproduct ist aber keineswegs, wie zu vermuthen war, ein kernsubstituirtes Isorosindulin, denn es zerfällt durch Hydro-

¹⁾ P. Möhlau und V. Klopfer, diese Berichte 82, 2146.

lyse (Wasser, Säuren) in dieses und Tetramethyldiamidobenzhydrol, ein Verhalten, welches es demnach mit dem Leukauramin theilt, als dessen Derivat es anzusprechen ist.

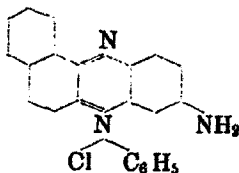


Wie ich demnächst mit Hrn. Heinze zeigen werde, treten sämtliche primäre Amine der aromatischen Reihe mit Tetramethyldiamidobenzhydrol zu substituirten Leukauraminen zusammen.

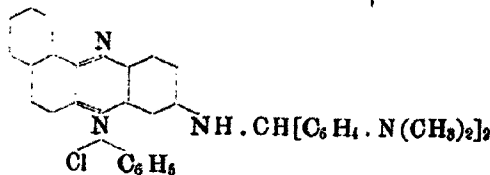
Um so merkwürdiger erscheint daher die Indifferenz des Rosindulins.

Nimmt man mit Kehrman die obigen Formeln (I und II) für Rosindulin und Isorosindulin an, so ist dieses Verhalten schwer zu erklären.

Giebt man aber bei dieser Reaction für das Isorosindulin die Möglichkeit eines »Platzwechsels der orthochinoïden Doppelbindungen«¹⁾ zu, die dann freilich für das Rosindulin ebenso entschieden zu vermeiden sein würde, so könnte man in dem Isorosindulin der Formel



im Gegensatz zum Rosindulin eine in ihrer Reactionsweise, durch das Fehlen der chromophoren Doppelbindungen der Stickstoffatome nach der Seite des Benzolkerns, nicht beeinträchtigte primäre Base erblicken, welche zu dem substituirten Leukauramin der Formel

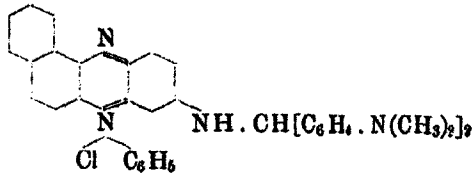


umgewandelt wird.

¹⁾ Kehrman, diese Berichte 31, 977.

Freilich würde von einer derartig constituirten Verbindung erwartet werden dürfen¹⁾, dass sie in Gegenwart von Ammoniak an der Luft in ein Naphtophenosafraninderivat überführbar sei. Dies ist aber nach Untersuchung meines Assistenten, Dipl.-Ing. Miklosich, nicht der Fall.

Man würde demnach anzunehmen haben, dass die Kehrman'sche Formel für das Isorosindulin zu Recht besteht, dass Letzteres aber mit dem Michler'schen Hydrol im Sinne der Formel (III) reagirt, um dann in der Form des Leukauraminkörpers



wieder die Formel (II) anzunehmen.

Wir sind damit beschäftigt, die primären Basen der Phenazin-Gruppe auf ihre Condensationsfähigkeit mit Michler'schem Hydrol zu prüfen.

Experimenteller Theil.

1. Tetramethyldiamidobenzhydrol und Rosindulin.

5 g Rosindulinchlorid, aus Isorosindulinchlorid nach der Methode von Kehrman und Schaposchnikoff²⁾ dargestellt, und 4.5 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden in absolut alkoholischer Lösung während mehrerer Stunden im Wasserbade erhitzt.

Die bei geeigneter Concentration sich ausscheidenden Krystalle wurden mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Sie erwiesen sich durchaus als säurebeständig und lösten sich in concentrirter Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe; die Lösung wurde beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser erst grün, dann roth, ein Verhalten, welches mit demjenigen des Rosindulins übereinstimmt.

Die Analysen der exsiccator-trocknen Krystalle verschiedener Darstellung bestätigen die Beobachtung von Kehrman und Messinger³⁾, dass der Wassergehalt des Rosindulinchlorids schwankt.

0.152 g Sbst.: 0.2988 g CO₂, 0.0548 g H₂O.

C₂₂H₁₆N₃Cl + 2½ H₂O. Ber. C 65.59, H 5.21.

Gef. » 65.52, » 4.87.

0.1618 g Sbst.: 0.3996 g CO₂, 0.0690 g H₂O.

C₂₂H₁₆N₃Cl + 2 H₂O. Ber. C 67.06, H 5.08.

Gef. » 67.34, » 4.73.

¹⁾ Kehrman und Schaposchnikoff, diese Berichte 30, 1565.

²⁾ Diese Berichte 30, 2627.

³⁾ Diese Berichte 24, 588.

Ausser dem Rosindulin und dem Michler'schen Hydrol war ein dritter Körper in dem Trockenrückstand nicht aufzufinden, eine Condensation war demnach nicht erfolgt und auch bei längerer Einwirkung nicht zu constatiren.

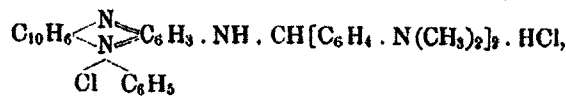
2. Tetramethyldiamidobenzhydrol und Isorosindulin.

10 g Nietzki-Otto'sches Isorosindulinchlorid wurden in der Wärme in der gerade genügenden Menge absoluten Alkohols gelöst und mit 8.5 g Tetramethyldiamidobenzhydrol während 3 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die rothe Lösung nimmt allmählich eine violette Färbung an. Wenn sich dieselbe nicht mehr ändert, so ist die Reaction beendigt.

Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer rothvioletten Krystallmasse, welche abgesaugt und mit wenig Alkohol gekocht wurde.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurden grüne, metallisch glänzende, lange Nadeln des einfach salzsauren

Isorosindulinchloridleukauramins,



erhalten.

Das Salz krystallisirt im lufttrocknen Zustande mit 5 Mol. Krystallwasser, wenn es aus Wasser umgelöst wird.

0.1049 g Sbst.: 0.2454 g CO₂, 0.0626 g H₂O.

C₃₉H₃₇N₅Cl₂ + 5 H₂O. Ber. C 63.59, H 6.39.

Gef. » 63.79, » 6.63.

Zwei dieser 5 Mol. Krystallwasser sind nur locker gebunden und spalten sich bei kurzem Trocknen im Exsiccator ab.

0.2061 g Sbst.: 0.5028 g CO₂, 0.1151 g H₂O. — 0.2204 g Sbst.: 0.5882 g CO₂, 0.1190 g H₂O.

C₃₉H₃₇N₅Cl₂ + 3 H₂O. Ber. C 66.86, H 6.16.

Gef. » 66.53, 66.69, » 6.20, 6.00.

Bei sechstägigem Verweilen im Exsiccator und mehrstündigem Trocknen bei 105—110° verliert das Salz sein gesamtes Krystallwasser.

0.2061 g Sbst. verloren: 0.0156 g H₂O.

3 H₂O. Ber. H₂O 7.17. Gef. H₂O 7.57.

0.2484 g Sbst. bei 110° getrocknet: 0.6699 g CO₂, 0.1368 g H₂O. — 0.1223 g Sbst. exsiccator-trocken: 0.3253 g CO₂, 0.0641 g H₂O. — 0.2391 g Sbst. bei 105° getrocknet: 24 ccm N (24°, 750 mm).

C₃₉H₃₇N₅Cl₂. Ber. C 72.44, H 5.73, N 10.84.

Gef. » 72.39, 72.54, » 6.02, 5.82, » 11.03.

In Alkohol ist es leicht löslich, weniger leicht in Wasser, doch lässt es sich aus alkali- und säure-freiem Wasser umkrystallisiren. Die Lösungen sind rothviolet und zeigen keine Fluorescenz. Saure Lösungen zersetzen sich schon in der Kälte, noch leichter in der Wärme unter Bildung von Rosindulin und Tetramethyldiamidobenzhydrol. Eine solche Hydrolyse findet auch beim Ausscheiden des Körpers aus seinen Lösungen durch neutrale Salze, wie Chlornatrium oder Natriumnitrat, statt. Die Base scheidet sich aus der Lösung des Salzes auf Zusatz von Ammonium- und Alkali-Carbonat als violetter Niederschlag aus. Sie löst sich leicht in Benzol und Aether mit violetter Farbe und krystallirt daraus in violetten, nadelförmigen Prismen.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie und die Salze mit reinblauer Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser erst violet, dann rosenroth wird. Die Lösung in concentrirter Salzsäure ist blau und wird beim Verdünnen mit Wasser gleichfalls roth. Die Lösung in Eisessig ist gleich derjenigen des Isorosindulins rosaroth, wird aber beim Erwärmen in Folge der Hydrolabspaltung blau.

Chromat, Pikrat, Tannat und die Doppelsalze mit Zink, Quecksilber, Gold und Platin sind in Wasser unlöslich.

Das Platindoppelsalz fällt aus der neutralen wässrigen Lösung des Chlorids als rothvioletter, krystallinischer Niederschlag aus. Das mit Wasser gewaschene und bei 105—110° getrocknete Salz wurde analysirt.

0.6378 g Sbst.: 0.1260 g Pt.

$C_{39}H_{57}N_5Cl_3 \cdot PtCl_6$ Ber. Pt 19.75. Gef. Pt 19.76.

Die Umwandlung des als Leukauraminderivat aufgefundenen Farbkörpers in das entsprechende Auramin durch Oxydation war seiner leichten Zersetzlichkeit halber nicht durchführbar, doch wurde beobachtet, dass die rothviolette Farbe seiner mit verdünnter Essigsäure angesäuerten wässrigen Lösung durch Bleisuperoxydpaste in ein röthliches Gelb umsprang, und dass der entstandene Farbstoff tannirte Baumwolle mit gelblichrothem Tone anfärbte.

130. Richard Möhlau und E. Strohbach:
Ueber J. Abel's Dibenzol-azo- β -dinaphtolmethan und Dinitro-
so- β -dinaphtolmethan.

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

(Eingegangen am 16. März.)

Im Jahre 1892 hat J. Abel¹⁾ über die Condensation zwischen Formaldehyd und Naphtolen Versuche angestellt, gelegentlich welcher er fand, dass sich Benzoldiazoniumchlorid und Salpetrigsäure mit β -Dinaphtolmethan zu Verbindungen vereinigen, welche er auf Grund von Analysen als Dibenzol-azo- β -dinaphtolmethan und Dinitroso- β -dinaphtolmethan auffasste.

Wir haben gefunden, dass die angeblich in dieser Weise zusammengesetzten Körper identisch sind mit Benzol-azo- β -naphtol und α -Nitroso- β -naphtol.

Wie bereits Liebermann und Jacobson²⁾ in ihrer Abhandlung »Ueber die Constitution des β -Naphtochinons« darthaten, erfolgt der Eintritt des Diazorestes und der Nitroso-Gruppe in das β -Naphtol und dessen Abkömmlinge stets in der zum Hydroxyl benachbarten α -Stellung. Andererseits geht aus den Untersuchungen Claisen's³⁾ über die Einwirkung von Aldehyden auf Phenole hervor, dass der Eintritt des die beiden Naphtalinkerne bindenden Aldehydrestes in der dem Hydroxyl benachbarten α -Stellung geschieht, denn es werden aus den primären Condensationsproducten Naphtoxanthene⁴⁾ gebildet. Steht es nun einerseits fest, dass die Methylengruppe im Methylendi- β -naphtol die α -Stellung inne hat, der Eintritt des Diazorestes bzw. der Isonitroso-Gruppe in die α -Stellung bei erfolgter Besetzung derselben zunächst ausgeschlossen erscheint und der Eintritt in eine andere Stellung nicht zu geschehen pflegt, so zwingt andererseits die von J. Abel angeblich nachgewiesene Substituierbarkeit des β -Dinaphtolmethans durch obige Gruppen dazu, anzunehmen, dass die einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome durch die grössere Affinität der Diazo- bzw. Nitroso-Gruppe gesprengt und durch eine Kohlenstoff-Stickstoffbindung ersetzt wird. Thatsächlich wird die die beiden β -Naphtolreste verkettende Methylengruppe in der Form von Formaldehyd abgelöst, welcher durch seinen Geruch und seine charakteristischen Reactionen als solcher unzweifelhaft nachgewiesen wurde.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3477.

²⁾ Ann. d. Chem. 211, 59 u. 62.

³⁾ Diese Berichte 19, 3316.

⁴⁾ Claisen, Ann. d. Chem. 237, 265, 270; Wolff, diese Berichte 26, 84.

Derartige Eliminationen sind schon bekannt. Nietzki und Guitermann¹⁾ erhielten bei der Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf 2-Oxy-1-naphtoesäure unter Elimination von Kohlensäure Benzol-azo- β -naphtol, von Kostanecki und Zibell²⁾ in analoger Weise aus *p*-Oxy-benzoësäure *p*-Oxy-azo-benzol, Henriques³⁾ die normalen Azofarbstoffe des β -Naphtols bei der Einwirkung von Aryldiazoniumsalzen auf β -Dioxydinaphtyl- α -sulfid.

Experimenteller Theil.

Die von Hosaeus⁴⁾ und von Abel⁵⁾ angegebenen Darstellungsmethoden des β -Dinaphtolmethans lassen sich bezüglich der Güte des Productes und der Grösse der Ausbeute durch folgende Arbeitsweise wesentlich verbessern.

200 g β -Naphtol werden in der Wärme in 5000 g Essigsäure von 50 pCt. gelöst und nach dem Erkalten unter gutem Rühren mit 150 g concentrirter Salzsäure (37.22 pCt. HCl) versetzt. In die vollständig erkaltete Lösung lässt man unter intensivem Rühren in dünnem Strahl eine Mischung von 53 g Forr aldehyd von 40 pCt. und 100 g Essigsäure von 50 pCt. einfließen. Wenn sich Krystallbildung bemerklich macht, lässt man die Mischung über Nacht ruhig stehen, saugt anderen Tages die Krystalle ab, schlemmt sie in 1000 g 50-procentiger Essigsäure auf, saugt wieder ab und wiederholt diese Operationen noch ein bis zwei Mal. Schliesslich wird ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 85° das β -Dinaphtolmethan in reinem Zustande mit dem Schmelzpunkt 188—189° in einer Menge von 195 g, entsprechend 93 pCt. der Theorie, erhalten. Dieses Product analysirt giebt folgende Werthe:

0.4138 g Sbst.: 1.2725 g CO₂, 0.2037 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₂. Ber. C 84.00, H 5.83.

Gef. » 83.87, » 5.47.

Benzoldiazoniumchlorid und β -Dinaphtolmethan.

Der nach der Methode von Abel dargestellte Azokörper bildete grünschillernde Nadeln vom Schmelzpunkt 127—128°. Seine Analyse lieferte folgende Zahlen.

0.2084 g Sbst.: 0.5938 g CO₂, 0.0967 g H₂O.

Dibenzol-azo- β -dinaphtolmethan, C₃₃H₂₄N₂O₂. Ber. C 77.89, H 4.77.

Benzol-azo- β -naphtol, C₁₆H₁₂N₂O. Ber. C 77.86, H 4.88.

Gef. » 77.71, » 5.20.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1274.

²⁾ Diese Berichte 24, 1695.

³⁾ Diese Berichte 27, 2996.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 3219.

⁵⁾ loc. cit.

Eine zweite Probe desselben Körpers wurde durch Paarung von Benzoldiazoniumchlorid mit β -Dinaphtolmethan in alkalischer Lösung bereitet, wodurch im Gegensatz zum Abel'schen Verfahren das Product in theoretischer Ausbeute erhalten wurde. Dasselbe wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 126—128°.

0.4388 g Sbst.: 1.2877 g CO₂, 0.1942 g H₂O.

Gef. C 77.81, H 5.01.

Zur weiteren Reinigung wurde es in heissem absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht, filtrirt und der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden nochmals aus viel absolutem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag nun bei 128—129.5°. Die Krystalle hatten den grünen Oberflächenschimmer verloren.

0.3683 g Sbst.: 1.0441 g CO₂, 0.1669 g H₂O. — 0.2073 g Sbst.: 21.6 com N (21°, 784 mm).

Dibenzol-azo- β -dinaphtolmethan, C₃₃H₂₄N₂O₂. Ber. C 77.80, H 4.77, N 11.05.

Benzol-azo- β -naphtol, C₁₆H₁₂N₂O. Ber. » 77.86, » 4.88, » 11.32.

Gef. » 77.32, » 5.03, » 11.45.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung.

Eisessig:	Substanz:	Siedeerhöhung:	K:	Mol.-Gew. gef.:	Mol.-Gew. ber.:
34.0816 g	0.7129 g	0.17°	25.3	311	A 248
	1.0804 g	0.27°		283	B 508

A = Benzol-azo- β -naphtol,

B = Dibenzol-azo- β -dinaphtolmethan.

Zum Vergleiche wurde das Benzol-azo- β -naphtol aus β -Naphtol dargestellt und analysirt, da seine von Liebermann¹⁾ mitgetheilte Analyse einen zu hohen Kohlenstoffwerth ergeben hatte. Das aus absolutem Alkohol wiederholt umkrystallisirte Product zeigte nach der gleichen Behandlung keinen grünen Oberflächenschimmer mehr und schmolz bei 128.5—129.5°. Auch bezüglich Krystallform und Farbe herrschte vollkommene Identität mit Abel's Dibenzol-azo- β -dinaphtolmethan.

0.8958 g Sbst.: 1.1245 g CO₂, 0.1819 g H₂O.

Gef. C 77.48, H 5.10.

Salpetrigsäure und β -Dinaphtolmethan.

In seiner Mittheilung macht schon J. Abel darauf aufmerksam, dass das Verhalten des nach seiner Methode dargestellten sogenannten Dinitroso- β -dinaphtolmethans »sehr ähnlich dem des Nitrosnaphtols« sei. Der Schmelzpunkt wurde von uns zu 105.5—106° (Abel 106°) gefunden, während derjenige des α -Nitroso- β -naphtols als bei 106° liegend angegeben wird. Zur weiteren Identificirung mit Nitroso-

¹⁾ Diese Berichte 16, 2858.

β -naphthol wurde das Abel'sche Product zur Amidoverbindung reducirt und Letztere zum Chinon oxydirt.

4.5 g Nitrosokörper wurden mit 31 g Normalnatronlauge und der genügenden Wassermenge heiss gelöst. Die klare Lösung wurde in ein heisses Lösungsgemisch von 15 g Zinnchlorür und 60 g Salzsäure von 24.7 pCt. HCl eingerührt. Die filtrirte, klare, farblose Lösung schied nach einiger Zeit farblose Krystalle des Salzes der Amidoverbindung ab. Zur Entfernung des Zinns wurde die kochende Lösung der Letzteren mit wässriger schwefliger Säure versetzt und vom ausgeschiedenen Zinnoxid abfiltrirt.

3 g des salzsauren Amidokörpers wurden in einem kalten Gemisch von 10 ccm Wasser und 3 ccm concentrirter Schwefelsäure aufgeschlämmt und in eine durch eingeworfene Eisstücke auf 0—5° gehaltene Lösung von 1.5 g Kaliumbichromat in 30 ccm Wasser eingerührt. Das Chinon schied sich sofort in gelben Kryställchen ab und wurde nach dem Trocknen im Exsiccator und Umkrystallisiren aus Benzol in hellorangen Blättchen erhalten, welche beim gleichzeitigen Erhitzen mit von uns dargestelltem reinem β -Naphtochinon sich bei 118° schwärzten und bei 120° schmolzen. Das Hydroproduct zeigte den Schmp. 59.5—60° des β -Naphtohydrochinons.

0.2817 g Sbst.: 0.7825 g CO₂, 0.1026 g H₂O.

- Methylendinaphtochinon, C₂₁H₁₃O₄. Ber. C 76.82, H 3.68.
- β -Naphtochinon, C₁₀H₆O₂. Ber. » 75.94, » 3.79.
- Gef. » 75.76, » 4.08.

Sowohl das aus dem Abel'schen Chinonkörper als das aus β -Naphtochinon gewonnene Amido- β -naphtochinon schmolz bei 240—241°.

Das Dibenzol-azo- β -dinaphtholmethan und das Dinitroso- β -dinaphtholmethan sind daher aus der chemischen Literatur zu streichen.

181. Julius Stieglitz und Iph H. Mo Kee:
 Ueber die Sauerstoffäther der Harnstoffe: Methylisoharnstoff.
 [Vorläufige Mitth. aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]
 (Eingegangen am 16. März.)

In Fortsetzung unserer Versuche über die Umwandlung von Cyanamiden in Alkylisoharnstoffe (vergl. diese Berichte 32, 1494), haben wir gefunden, dass die Cyanamide der secundären aromatischen Basen, z. B. Methylphenylecyanamid, ebenso leicht als Phenylecyanamid, wiewgleich auf anderem Wege, durch Anlagerung von Alkoholen in die entsprechenden Isoharnstoffäther übergeführt werden können.

Schliesslich ist es uns nun auch gelungen, aus Cyanamid selber Methylisoharnstoff, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{NH}$, darzustellen, als den ersten Vertreter der so lange fehlenden Sauerstoffäther des Harnstoffs.

Methylphenylcyanamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$.

Das zu unseren Versuchen nöthige Methylphenylcyanamid¹⁾ haben wir aus dem entsprechenden Thioharnstoff mittels alkalischer Bleilösung dargestellt. Seitdem hat Wallach²⁾ die Verbindung, die er aus Methylauilin und Bromcyan bereitet hat, beschrieben. Es genügt daher zu erwähnen, dass wir den durch Destillation mit Wasserdampf gereinigten Körper in der Form schöner, farbloser Platten erhalten haben, vom Schmp. 30.5° Wallach giebt den Schmp. zu 28° an.

0.2045 g Sbst.: 0.5443 g CO_2 , 0.1150 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$. Ber. C 72.64, H 6.11.

Gef. » 72.59, » 6.30.

In unserer ersten Mittheilung (S. 1495) ist hervorgehoben worden, dass Phenylcyanamid sich bei der Anlagerung von Alkohol durchaus verschieden von den wahren Carbodiimiden, wie $\text{C}(:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, verhält. Während Letztere am glattesten und schnellsten durch Natriumalkoholat in Isoharnstoffäther übergeführt wurden³⁾, blieb diese Methode erfolglos beim Phenylcyanamid, welches dagegen, fast wie ein wahres Nitril, durch einen grossen Ueberschuss von Alkohol und wenig trockner Chlorwasserstoffsäure in zwei Tagen quantitativ in Aethylisophenylharnstoff verwandelt wird. Die Hoffnung wurde ausgesprochen, in diesem charakteristischen Unterschied zwischen Phenylcyanamid und den unzweifelhaften Carbodiimiden, durch den weiteren Vergleich mit einem unzweifelhaften Amidonitril, wie $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$, einen Beitrag zu bringen zur Feststellung der Constitution von Phenylcyanamid als $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$ gegenüber $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} : \text{NH}$.

Der Versuch zeigte jedoch, dass die Alkylphenylcyanamide, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NR} \cdot \text{CN}$, bei der Behandlung mit trockner Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, Letzteren viel langsamer aufnehmen als Phenylcyanamid. Da sie sich nicht polymerisiren, gelingt die vollkommene Umwandlung in Isoharnstoffäther zwar schliesslich, aber erst nach Verlauf von etwa vierzehn Tagen in Vergleich mit zwei Tagen für die quantitative Umsetzung des Phenylcyanamids. Ueberraschender Weise wurden aber die Alkylphenylcyanamide, ähnlich den Carbodiimiden, bedeutend schneller als in saurer Lösung durch Natriumalkoholat (in ein bis zwei Tagen) in Isoharnstoffäther übergeführt. Die Reaction ist keine so heftige wie bei den Carbodiimiden⁴⁾, aber sie verläuft quantitativ.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1495.

²⁾ Diese Berichte 32, 1872.

³⁾ Stieglitz, diese Berichte 28, 573.

⁴⁾ Stieglitz, loc. cit.

Es wurde also das interessante Ergebniss erhalten, dass Phenylcyanamid weder wie ein echtes Carbodiimid, noch wie die echten Amidonitrile sich bei dieser Reaction verhält. Die Bedingungen für die schnelle Aufnahme von Alkohol scheinen daher weniger von der Constitution abzuhängen, als von den Eigenschaften der Cyanamide: es kann vorläufig als Regel gelten, dass die Cyanamide, welche leicht mit Basen Salze bilden, am besten unter dem Einfluss von Säuren Alkohol aufnehmen. Die Cyanamide, welche mehr basischen Charakters sind, werden eher durch Natriumalkoholat in Isoharnstoffäther verwandelt.

αα-Aethyl-iso-phenylmethylharnstoff (Iminophenylmethyl-carbaminsäureäthylester), $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(OC_2H_5) : NH$.

Die Darstellung gelingt am besten wie folgt: 13.2 g Methylphenylcyanamid (1 Mol.), in 50 g absolutem Aethylalkohol gelöst, wurden langsam unter Kühlung in eine Lösung von Natriumäthylat [aus 2 g Natrium (1.1 Atom-Gew.), und 32 g Alkohol] eingetragen. Nach zwei Tagen wurde Kohlensäure eingeleitet und die Mischung mit 500 ccm Wasser versetzt. Der ausgeschiedene Harnstoffäther wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit wenig Wasser gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, und der Aether abdestillirt. Das zurückbleibende Oel wurde der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen; bei der zweiten Destillation wurde der Siedepunkt zu 137° bei 21 mm Druck bestimmt. Die Ausbeute betrug 90 pCt. der berechneten.

0.4004 g Sbst.: 56.1 ccm N (22.5° , 745.6 mm).

$C_{10}H_{14}N_2O$. Ber. N 15.76. Gef. N 15.61.

Platinchlorwasserstoffsäure, in alkoholischer Lösung, fällte aus der ätherischen Lösung des Harnstoffäthers ein bräunlich-gelbes Salz, welches bei 160° unter Zersetzung schmolz.

0.4288 g Sbst.: 0.1097 g Pt.

$(C_{10}H_{14}N_2O)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.43. Gef. Pt 25.58.

Der Harnstoffäther giebt bei der Behandlung mit trockner Chlorwasserstoffsäure¹⁾ bei 54° Aethylchlorid in grossen Mengen und *αα*-Methylphenylharnstoff (Schmp. 81° , nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin; unverändert durch beigemengten Methylphenylharnstoff):
 $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(OC_2H_5) : NH + HCl \rightarrow C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2 + C_2H_5Cl$.

αα-Methyl-iso-phenyläthylharnstoff (Imino-phenyläthyl-carbaminsäuremethylester), $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot C(:NH) \cdot OCH_3$.

Der mit der eben beschriebenen Verbindung isomere Harnstoffäther wurde aus Phenyläthylecyanamid²⁾ (14.6 g, 1 Mol.), Methyl-

¹⁾ Diese Berichte 27, 927 und 32, 1496.

²⁾ Aus dem Thioharnstoff, Sdp. 153° unter 19 mm Druck.

alkohol (40 g) und Natriummethylat (aus 2.6 g Natrium, 1.1 Mol.) durch anderthalbtägiges Stehen erhalten. Er bildet ein Oel, welches auch bei -18° nicht fest wurde¹⁾, und siedet bei 126° bei 15 mm Druck.
0.1004 g Sbst.: 22.5 ccm N (15.5° , 747.8 mm).

$C_{10}H_{14}N_2O$. Ber. N 15.76. Gef. N 16.18.

Methylisoharnstoff (Imino-Carbaminsäuremethylester²⁾,
 $NH_2 \cdot C(OCH_3) : NH$.

Die mit den aromatischen Cyanamiden und Carbodiimiden ausgeführten Untersuchungen haben, zum Theil, auch den Zweck gehabt, so weit die Bildungsweisen und die Umsetzungen der Harnstoffäther aufzuklären, dass die Aufgabe, der Darstellung von Sauerstoffäthern des Harnstoffs selber, z. B. aus Cyanamid, mit Sicherheit zur Lösung gebracht werden musste. Dementsprechend ist es uns auch gelungen, einen sehr einfachen Weg zur Darstellung dieser interessanten Verbindungen aufzufinden. Es war unschwer, nachzuweisen, dass Methyl-, bezw. Aethyl-Isoharnstoff gebildet werden bei der Behandlung von Cyanamid mit dem absoluten Alkohol und Chlorwasserstoffsäure oder auch mit dem Natriumalkoholat: die beim Verdunsten des überschüssigen Alkohols im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure und Aetzkali verbleibenden Rückstände gaben reichlich Alkylchlorid und Harnstoff bei der für Alkylisoharnstoffe charakteristischen Probe durch Erhitzen im trocknen Chlorwasserstoffstrom. Die Hauptschwierigkeit lag in der Reindarstellung der Harnstoffäther oder ihrer Salze. Diese wurde auf zwei ähnlichen Wegen erreicht, einerseits unter Anwendung von Silbercyanamid, andererseits durch den Gebrauch von Cyanamid selbst (siehe unten).

64 g (1 Mol.) gut getrocknetes Silbercyanamid, Ag_2N_2C , dargestellt nach der Methode von Walther³⁾, wurden mit 112 g (14 Mol.) wasserfreiem Methylalkohol bedeckt und in die durch Eis gekühlte Mischung 37.5 g (4 Mol.) trockne Chlorwasserstoffsäure geleitet. Nach zehntägigem Stehen wurde die vom Silberchlorid getrennte Lösung im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali eingedunstet: nach starkem Einengen, wobei sich eine geringe Kruste unreiner Salze gebildet hatte, wurden fast reine, gut ausgebildete, vierseitige Prismen in grosser Menge ausgeschieden. Ein Theil dieser Prismen, welche aus dem gesuchten Methylisoharnstoffhydrochlorid bestehen, wurde ausgelesen, mit Alkohol gewaschen und dann, in Alkohol gelöst, mit einem geringen Ueberschuss alkoholischer Platinchlorwasserstoffsäure-

¹⁾ Methyl-iso-phenylharnstoff, $C_6H_5.NH.C(NH).OCH_3$, krystallisirt prachtvoll und schmilzt bei 46.5° . Er wurde aus Phenylcyanamid, Methylalkohol und Salzsäure dargestellt.

²⁾ Oder Amidoformimidomethylester, bezw. Methoxyformamidin.

³⁾ Journ. für prakt. Chemie (2) 54, 510.

lösung versetzt. Zu der auf 5° abgekühlten Lösung wurde absoluter Aether gesetzt. Der erhaltene Niederschlag wurde mit Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet.

0.1917 g Sbst.: 0.0668 g Pt. — 0.2026 g Sbst.: 17.6 ccm N (12°, 754 mm).

$(\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{NH})_2 \text{H}_2 \text{PtCl}_6$. Ber. Pt 84.92, N 10.07.

Gef. » 34.85, » 10.20.

Methylisoharnstoffchlorplatinat bildet feine, lange Nadeln von blass orange gelber Farbe und schmilzt bei 178° unter Zersetzung. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol.

Methylisoharnstoffhydrochlorid, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{NH} \cdot \text{HCl}$, wurde rein erhalten durch Waschen der oben erwähnten Prismen mit absolutem Alkohol und Trocknen der zerriebenen Krystalle über Schwefelsäure und Aetzkali (drei Tage) zur Entfernung der letzten Spuren überschüssiger Säure (Analyse I). Aus der Mutterlauge schieden sich beim Einengen im Vacuum prächtige Prismen ab, die ebenfalls reines Hydrochlorid lieferten (II). Schliesslich ist das Salz auch erhalten worden aus einer Lösung von Cyanamid (1 Mol.) und trockner Chlorwasserstoffsäure (2½ Mol.) in einem sehr grossen Ueberschuss Methylalkohol (25 Mol.), die 7—14 Tage stehen gelassen worden war. Die im Vacuum zur Trockne gebrachte Lösung lieferte ein fast reines Salz. Es wurde in wenig absolutem Alkohol bei 55° gelöst und durch Abkühlen auf —10° rein erhalten (III und IV).

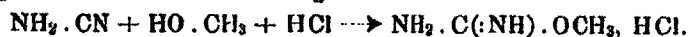
0.1107 g Sbst.: 10.05 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃. — 0.1149 g Sbst.: 10.41 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃. — 0.1001 g Sbst.: 9.03 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃. — 0.785 g Sbst.: 18.2 ccm N (25°, 748.5 mm).

$\text{C}_2 \text{H}_6 \text{N}_2 \text{O} \cdot \text{HCl}$. Ber. Cl 32.05, N 25.39.

Gef. » 32.18, 32.12, 31.98, » 25.62.

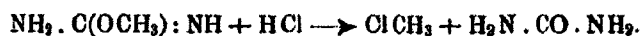
Es ist bemerkenswerth, dass das Chlorid und Chlorplatinat die Salze einer einsäurigen Base sind, wie es der Fall auch gewesen ist bei allen bis jetzt untersuchten Isoharnstoffäthern¹⁾. Das reine Chlorid giebt mit Wasser eine vollkommen neutrale Lösung. Es sind Anzeichen gefunden worden, dass Methylisoharnstoff auch ein unbeständiges Dichlorid bildet (Chlorid I gab nach kurzem Verweilen im Exsiccator 34.74 pCt. Cl, statt 32.05 pCt., berechnet für Monochlorid, und löst sich dann in Wasser mit stark saurer Reaction).

Methylisoharnstoffchlorid bildet lange, schmale Prismen und löst sich sehr leicht in Wasser oder Alkohol. Es schmilzt unter Abgabe von Methylchlorid bei 130°. Die Constitution der Verbindung als chlorwasserstoffsäures Salz des Methylisoharnstoffs, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{OCH}_3$, ergibt sich aus der Darstellungsweise:



¹⁾ Vgl. Stieglitz, Amer. chem. Journ. 21, 101; diese Berichte 82, 1496.

Sie wird bestätigt durch das Verhalten beim Erhitzen in einem Strom trockener Chlorwasserstoffsäure: bei 130° wurde fast die theoretische Menge Methylchlorid über Kalilauge aufgefangen. Bei vorsichtigerem Erhitzen wurde aus dem Rückstand Harnstoffnitrat in guter Ausbeute erhalten (Schmp. 161°, unverändert durch zugesetztes Harnstoffnitrat). Die Zersetzung findet also der Voraussetzung entsprechend¹⁾ statt nach:



Das Chlorid giebt, mit Silberoxyd und Wasser behandelt, eine sehr stark alkalische Lösung der freien Base. Mit der Darstellung dieser Base und der näheren Untersuchung der Eigenschaften der neuen Verbindungsreihe sind wir beschäftigt. Es wird deren Bereitung auch noch auf anderem Wege versucht werden, z. B. aus Silberharnstoff und aus Harnstoff-Silbernitrat¹⁾, welches vermuthlich Silber-isoharnstoffnitrat, $\text{NH} : \text{C}(\text{OAg}) \cdot \text{NH}_2$, HNO_3 , darstellt. Die weitere Untersuchung der Isoharnstoffäther wird vorbehalten. Eine ausführliche Beschreibung der erhaltenen Resultate wird in »The American Chemical Journal« erscheinen.

Chicago, den 22. Februar 1900.

¹⁾ Diese Berichte 27, 927 und 32, 1496.

Sitzung vom 26. März 1900.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Hofe, Dr. v., Waldhof;
Errera, Prof. G., Messina;
Bloch, Dr. E., Basel;
Jungius, C. L., Amsterdam;
Marino-Zucco, Dr. L., Florenz;
Weiss, R., Kiel;
Schrader, Dr. W., Friedenau;
Böhm, C.,
Richter, O. K., { Basel;
Frisell, G.,
Nowlan, A., Manchester;
Eidmann, Dr. W., Giessen;
Krapiwins, S.,
Sernow, W.,
Naummow, S., } Moskau;
Roschdestwensky, M.,)
Baekeland, Dr. L., Yonkers.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Wendelstadt, Dr. H., Privatdocent für Pharmacologie an
der Universität Bonn, Frankfurt a. M., Sandhofstr. 44
(durch P. Ehrlich und F. Sachs);
Paternò, Prof. Dr. E., Senator, Rom, R. Stazione Agraria
Sperim., Via S. Sussanna 1 (durch A. Pinner und P.
Jacobson);
Lieck, Dr. Hans, Aachen (durch R. Nietzki und
H. Pauly);
Annable, Henry William Coupe, Keadby near Don-
caster, England (durch G. Young und W. S. Oates);

- Knipscher, H. M., Edam, Holland (durch A. Lobry de Bruyn und H. W. Bakhuis Roozeboom);
 Wackernagel, Rudolf, Berlin W., Bülowstr. 72 (durch O. Kühling und A. Stavenhagen);
 Kuffner, Erwin, Wien XIX, Billrothstr. 33 (durch J. Oser und J. Neudörfer);
 Mellor, I. W., Manchester, Owens College (durch H. W. Perkin jun. und J. Lawrence);
 Deussen, Dr. E., Leipzig, Brüderstr. 34 (durch H. Reckleben und E. Beckmann);
 Wolf, Dr. med., Privatdocent an der Technischen Hochschule, Dresden (durch H. Thiele und F. Förster);
 Jäger, Dr. Richard, München, Beethovenstr. 8 (durch A. Hilger und C. Mai).

Der Vorsitzende begrüsst das der Sitzung beiwohnende auswärtige Mitglied, Hrn. Professor Dr. L. Berend aus Kiel.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortgesetzt von C. Hell und C. Haussermann. L'rg. 86. Braunschweig 1900.
 924. van 't Hoff, J. H. Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. III. Heft. Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung. Braunschweig 1900.
 937. Die Deutschen chemischen Fabriken im Besitze von Actien-Gesellschaften. Statistisches Jahrbuch über die Vermögensverhältnisse und Geschäftsergebnisse im Betriebsjahr 1898/99. Leipzig 1900.

Der Vorsitzende:
 C. Liebermann.

Der Schriftführer:
 W. Will.

Mittheilungen.

132. G. Perrier: Ueber die Rolle des Aluminiumchlorids bei der Friedel-Crafts'schen Reaction.

(Eingegangen am 28. Februar.)

In einer Mittheilung¹⁾ über: »Organische Synthesen mittels Eisenchlorid«, spricht Nencki eine Aufklärung der Friedel-Crafts'schen Reaction *Gustavson* zu, welche sich auf die Darstellung von Doppelverbindungen der organischen Körper mit dem Metallchlorid gründete. Demgegenüber möchte ich darauf hinweisen, dass ich, bei der Darstellung von Ketonen nach der Aluminiumchloridmethode²⁾, als Erster gezeigt habe, dass sich die Reaction in den beiden folgenden Phasen vollzieht:

1. $2 R \cdot CO \cdot Cl + Al_2 Cl_6 = (R \cdot CO \cdot Cl)_2 \cdot Al_2 Cl_6$.
2. $(R \cdot CO \cdot Cl)_2 \cdot Al_2 Cl_6 + C_m H_n = 2 HCl + (R \cdot CO \cdot C_m H_{n-1})_2 \cdot Al_2 Cl_6$.

Diese Hypothese, welche ich durch die Isolirung von Doppelverbindungen der Säurechloride mit Aluminiumchlorid und durch deren Umsetzung mit den Kohlenwasserstoffen zu stützen vermochte, erlaubte mir, die Friedel-Crafts'sche Methode in folgender Weise zu modificiren³⁾:

Man stellt zuerst die Doppelverbindungen $(R \cdot CO \cdot Cl)_2 \cdot Al_2 Cl_6$ durch gelindes Erhitzen äquimolekularer Mengen Säurechlorid und Aluminiumchlorid her; darauf lässt man dieselben in Schwefelkohlenstofflösung auf die entsprechende Menge Kohlenwasserstoff einwirken. Nachdem die theoretische Menge Salzsäuregas entwickelt ist, lässt man abkühlen. Hierbei scheidet die Flüssigkeit die Doppelverbindung des Ketons mit Aluminiumchlorid in krystallisirtem Zustand ab, und es genügt, Letztere mit kaltem Wasser zu zerlegen, um das Keton fast rein zu erhalten.

Bei dieser Arbeitsweise gelingt die Darstellung viel schneller und ist die Ausbeute eine bessere, als nach dem gewöhnlichen Verfahren; denn es bilden sich keine schmierigen Producte. Ferner ist die Löslichkeitsdifferenz der Aluminiumchloriddoppelverbindungen der verschiedenen Isomeren, welche bei Anwendung der Methode sich zu

¹⁾ Diese Berichte 32, 2414.

²⁾ Compt. rend. 110, 1300, and Thèse inaugurale de la Faculté des Sciences de Paris, 1896, S. 21.

³⁾ Thèse inaugurale, S. 22.

bilden pflegen, in Schwefelkohlenstoff gross genug, um eine leichte Trennung der einzelnen Verbindungen zu gestatten.

Seit der Veröffentlichung dieser Arbeit habe ich eine gewisse Anzahl analoger Doppelverbindungen des Eisenchlorids dargestellt, welche ich bereits in mehreren Mittheilungen¹⁾ angekündigt habe. Diese Körper stützen die Erklärung, welche Nencki von der Rolle des Eisenchlorids bei der Darstellung der Ketone gegeben hat, und werden den Gegenstand einer Abhandlung im »Bulletin de la Soc. chim. de Paris« bilden.

133. G. Perrier: Ueber die Anthraphenone.

(Eingegangen am 28. Februar.)

In einer Abhandlung²⁾: »Ueber die Ketone des Anthracens«, beschreiben die HHrn. Lippmann und Fleissner ein Anthraphenon, welches sie, unter Anwendung der Friedel-Crafts'schen Methode, aus Anthracen und Benzoylchlorid erhielten. Dieselbe Verbindung, gelbe, schöne Krystalle vom Schmp. 143° (uncorr.), ebenso wie eine isomere, welche lange, weisse, seidenglänzende Nadeln bildet und bei 75° schmilzt, habe ich unter dem Namen »Phenylanthranylketon α « und »Phenylanthranylketon β « bereits 1896 beschrieben³⁾, ohne indessen die Stellung zu bezeichnen, welche das Benzoylradical im Molekül einnimmt.

Die beiden Isomeren entstehen gleichzeitig bei der Anwendung der Aluminiumchlorid-Methode; man trennt sie unter Benutzung des Umstandes, dass ihre Aluminiumchlorid-Doppelverbindungen in Schwefelkohlenstoff verschieden leicht löslich sind.

Seit der Veröffentlichung meiner Arbeit habe ich noch ein drittes Isomeres isolirt, welches kleine, weisse Schuppen bildet, die in Alkohol wenig, in Toluol leichter löslich sind und bei 203° schmelzen. Die Resultate der weiteren Untersuchung dieser Verbindung sollen im Bulletin de la Soc. chim. de Paris mitgetheilt werden.

¹⁾ Compt. rend. 114, 1377; 116, 1140, 1298; 119, 276.

²⁾ Diese Berichte 32, 2219.

³⁾ Thèse inaugurale de la Faculté des Sciences de Paris, 1896.

134. Fr. Bullnheimer und E. Seitz: Ueber Kupferoxyd-Alkalitartrate und Fehling'sche Lösung.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. März.)

In der vorigen Abhandlung über Kupferoxyd-Alkalitartrate¹⁾ wurde bereits hervorgehoben, dass zwei Reihen solcher Verbindungen existiren, nämlich solche, in denen auf 1 Cu 2 Weinsäure und solche, in welchen auf 1 Cu 1 Weinsäure enthalten ist. Die Ersteren wurden dann näher beschrieben, während die Letzteren Gegenstand der vorliegenden Abhandlung bilden sollen.

Die Kupferoxyd-Alkalimonotartrate entstehen im allgemeinen entweder durch Auflösen von Cupritartrat in überschüssiger 4-procentiger Alkalilauge bei Vermeidung einer über 50° hinausgehenden Erwärmung oder durch etwa 1-stündiges Digeriren einer concentrirten, neutralen Alkalitartratlösung mit der berechneten Menge Kupferhydroxyd²⁾ bei mässiger Wärme auf dem Wasserbade. Vermischt man die auf die eine oder andere Weise erhaltene, klare, tiefblaue Kupferlösung mit soviel einer Mischung von gleichen Theilen Methyl- und Aethyl-Alkohol, dass die dabei eintretende Trübung eben noch verschwindet, und bringt dann in einen mit Aetzkali beschickten Exsiccator, so bekommt man die betreffende Verbindung in Form kleiner, wohlausgebildeter Krystalle. Auch Ueberschichtung der erkalteten Lösung mit Alkohol führt zum Ziel, directes Ausfällen der Verbindung mit Alkohol ist nicht zweckmässig, denn man erhält dabei das Salz amorph und mit wechselndem Wassergehalte.

Von der Rechts- und Links-Weinsäure konnten nur die Natriumverbindungen erhalten werden, die anderen Alkalisalze zeigten grosse Zersetzbarkeit. Dagegen erwiesen sich die Racemate durchweg als beständiger und leichter darstellbar.

Kupferoxyd-Natriummonotartrat, $C_4H_2O_6CuNa_2 + 2H_2O$.

Man erhält dieses Salz aus Kupfertartrat und überschüssiger, carbonatfreier Natronlauge nach dem oben beschriebenen Verfahren. Es bildet kleine, hellblaue, fettglänzende Kryställchen, welche sich in Wasser mit alkalischer Reaction leicht auflösen. Zur Reinigung dieser Verbindung wurde, wie auch bei den nachstehenden, folgender Weg mit Vortheil eingeschlagen: Nach dem Abgiessen der überstehenden

¹⁾ Diese Berichte 32, 2347.

²⁾ Man stellt das Kupferhydroxyd zweckmässig in folgender Weise dar: Aus heisser Kupfervitriollösung wird mit Ammoniak basisches Sulfat gefällt und Letzteres mit kalter concentrirter Natronlauge zersetzt. Das Auswaschen erfolgt durch Decantation.

alkoholischen Lösung wurden die Krystalle zuerst mit stark verdünntem Alkohol durchgeschüttelt, dann mit 96-procentigem und schliesslich mit absolutem Alkohol gewaschen und zwar so lange, bis die alkalische Reaction verschwunden war; das endgültige Trocknen erfolgte im Exsiccator über Aetzkali. Die Ausführung der Analyse geschah in derselben Weise wie bei den Ditartraten. Bei der Krystallwasserbestimmung wurde wiederholt die Beobachtung gemacht, dass beim Erhitzen selbst auf 120° nur ein Theil des Wassers entfernt werden konnte, während ein Rest hartnäckig zurückgehalten wurde und erst bei so hoher Temperatur entwich, dass gleichzeitig eine tiefgreifende Zersetzung eintrat.

Ber. C 16.49, H 2.06, Cu 21.65, Na 15.80.

Gef. » 16.69, » 2.68, » 21.58, » 15.69.

Die Wasserbestimmung ergab nach längerem Erhitzen bis zu 130° 11.71 pCt. H_2O [berechnet für $2H_2O$: 12.36 pCt.]. Bei 105° war nur die einem Mol. Wasser entsprechende Menge weggegangen.

Die Verbindung hatte durch das Entwässern eine bemerkenswerthe Veränderung erlitten. Die Farbe war von Blau in Olivengrün übergegangen und auch die wässrige Lösung zeigte nicht mehr die bekannte, tief blaue Färbung der alkalischen Kupferlösungen, sondern eine grüne. Nach Verlauf zweier Tage, oder schneller beim Erwärmen, wurde die grüne Lösung wieder blau.

Das entsprechende Linkstartrat wurde in genau derselben Weise erhalten und verhielt sich dem vorstehenden Rechtstartrate ganz ähnlich.

Ein Kupferoxyd-Natriummonoracemat von der Zusammensetzung $C_4H_2O_6CuNa_2 + 4H_2O$ ist bereits von Werther¹⁾ dargestellt und beschrieben worden.

Kupferoxyd-Kaliummonoracemat, $C_4H_2O_6CuK_2 + 3H_2O$.

Dieses Salz wurde in Form kleiner, blauer, glänzender Krystalle wie das oben beschriebene Natriumsalz dargestellt. Die Analyse ergab:

Ber. C 14.07, H 2.34, Cu 18.62, K 22.87.

Gef. » 13.88, » 2.40, » 18.53, » 22.92.

Krystallwasser durch Erhitzen auf 120° :

Ber. H_2O 15.83. Gef. H_2O 15.26.

Dieses Salz besitzt, abgesehen von einer etwas geringeren Löslichkeit in Wasser, ganz die Eigenschaften der Natriumverbindung. Alle Versuche, die entsprechenden Rechts- und Links-Kaliumtartrate darzustellen, scheiterten an der grossen Zersetzlichkeit dieser Verbindungen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 52, 301.

Kupferoxyd-Lithiummonoracetat, $C_4H_2O_6CuLi_2 + 4H_2O$.

Aus neutralem Lithiumracemat und der berechneten Menge frisch bereitetem Kupferhydroxyd wurden nach der eingangs angegebenen allgemeinen Darstellungsmethode kleine, seidenglänzende, himmelblaue Krystalle erhalten. Die Analyse bestätigte obige Zusammensetzung:

Ber. C 16.27, H 3.39, Cu 21.53, Li 4.74.

Gef. » 16.38, » 3.85, » 21.79, » 4.82.

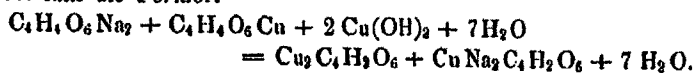
Das Krystallwasser entwich, trotz längeren Erhitzens auf 120° , nur zum Theil; statt 24.40 pCt. ($= 4H_2O$) waren nur 17.73 pCt. ($= 3H_2O$) weggegangen.

Rechts- resp. Links-Lithiumtartrat wurde nicht erhalten.

Ein, den Alkalimonotartraten analog zusammengesetztes Kupferoxyd-Ammoniumtartrat konnte nicht dargestellt werden. Man bekam stets entweder das früher schon beschriebene Kupferoxyd-Cupritrammoniumtartrat oder einen Körper, dessen Zusammensetzung zwar nicht ganz constant war, jedoch derjenigen eines Kupferoxyd-Cupriammoniumtartrats, $C_4H_2O_6Cu(NH_3)_2Cu + 4H_2O$, sehr nahe kam. Kocht man eine neutrale Ammoniumtartratlösung mit einem Ueberschuss von noch etwas feuchtem Kupferhydroxyd, so erhält man bisweilen eine blaugrüne Lösung, welche schon während des Erkaltens dunkelgrüne, glasglänzende, spröde Krystalle abscheidet. In den meisten Fällen jedoch entsteht eine tiefblaue Lösung, aus welcher nichts auskrystallisirt. Die Löslichkeit des Kupferhydroxyds scheint in diesem Falle sehr von der Darstellungsweise abhängig zu sein. Ein sicher zum Ziele führender Weg wurde nicht ermittelt.

Eine dritte Klasse von Kupferoxyd-Alkalitartraten entsteht, wenn man Kupfertartratlösung so lange mit Alkalicarbonat oder Alkalihydroxyd versetzt, bis genau neutrale Reaction eingetreten ist. Die so entstehenden Lösungen sind von denjenigen der früher beschriebenen Salze durchaus verschieden. Sie sind blaugrün gefärbt, neigen ziemlich stark zur Selbstzersetzung und sind schwer zur Krystallisation zu bringen.

Alkohol fällt den betreffenden Körper zwar vollständig in Gestalt blauer Flocken aus, jedoch in unreinem Zustande, da sich stets Alkalitartrat mitabscheidet. Es ist uns nicht gelungen, eine einheitliche derartige Verbindung zu isoliren. Werther¹⁾ beschreibt ein solches Salz, das er durch Eintragen von Cupritartrat in siedend-heisse Soda-lösung und nachheriges Fällen mit Alkohol dargestellt hatte, und giebt ihm die Formel:



¹⁾ Jahresbericht 1844, 432.

In jüngster Zeit machten *Musson* und *Steele*¹⁾ Mittheilung über ähnliche Verbindungen, welche sie aus 4 Mol.-Gew. Cupritartrat und 5 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd durch Fällen mit Alkohol erhielten. Auf Grund ihrer Analysen geben sie z. B. für das Kaliumsalz folgende Zusammensetzung an:



Sie bezeichnen diese Salze irrthümlicher Weise als die blauen Körper der Fehling'schen Lösung. Dass dies nicht zutrifft, ersieht man schon aus der Farbe einer solchen neutralen Lösung, welche, wie bereits bemerkt, grünblau ist und erst auf Zusatz von Alkalilauge in das bekannte Tiefblau der Fehling'schen Lösung übergeht.

Besonders charakteristisch ist noch für diese Verbindungen ihre Beständigkeit gegen Kohlensäure; die Salze der beiden anderen Klassen werden, wenn man in ihre Lösung Kohlendioxyd einleitet, zersetzt.

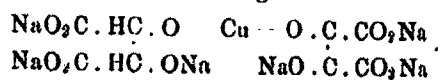
Betrachtungen über die Constitution der Kupferoxyd-Alkalitartrate.

Von verschiedenen Oxysäuren ist es längst bekannt, dass sie im Stande sind, bei Gegenwart eines Alkaliüberschusses Kupferhydroxyd in Lösung zu halten. Die Menge des gelösten Kupferhydroxyds ist nach den bisher gemachten Erfahrungen abhängig von der Anzahl der vorhandenen alkoholischen Hydroxylgruppen, und es sind z. B. von Äpfelsäure oder Citronensäure 2 Mol.-Gew. erforderlich, um 1 Äquivalent $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in Lösung zu halten, während von der Weinsäure schon 1 Mol.-Gew. genügt. Hieraus kann man schliessen, dass gerade diese alkoholischen Hydroxylgruppen mit dem Kupferhydroxyd in Reaction treten, wobei 2 H durch 1 Cu ersetzt werden. Der neben der Hydroxylgruppe noch vorhandene Wasserstoff scheint ohne wesentlichen Einfluss zu sein, denn die zweifach phenylirte Glykolsäure besitzt ebenfalls ein nicht unbedeutendes Lösungsvermögen für frisch gefälltes Kupferhydroxyd.

Sehr wesentlich für die Entstehung einer alkalischen Kupferlösung ist die Gegenwart von Alkali. Es ist nicht nöthig, dass ein Ueberschuss von Alkali vorhanden ist, sondern es genügt schon die zur Sättigung der Säure erforderliche Menge, wie aus der Existenz der sogenannten Kupferoxyd-Alkalimonotartrate ersichtlich ist. Auch die mehrwerthigen Alkohole, wie z. B. Glycerin, vermögen nur unter Mithilfe von Alkali Kupferhydroxyd zu lösen, wobei die Hydroxylwasserstoffe zum Theil durch Alkali, zum Theil durch Kupfer ersetzt werden. Bei den einfachen Kupferoxyd-Alkalitartraten dürfte wohl

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 75, 725.

betreffs der Constitution kaum ein Zweifel bestehen, dagegen sind bei den sogenannten »Ditartraten« zwei Möglichkeiten gegeben. Entweder kann man dieselben als Doppelsalze von einfachen Kupferoxyditartraten und basischen Alkalitartraten betrachten, oder man kann auch annehmen, dass das Kupfer zwischen den beiden Weinsäuremolekülen eine Brücke bildet, sodass sich z. B. für das Kupferoxyd-Natriumditartrat folgende Constitutionsformel ergeben würde:

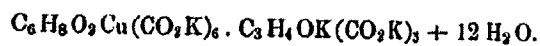


Welche von den beiden Annahmen die richtigere ist, lässt sich hier schwer entscheiden.

Es wurden nun Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob auch andere Oxysäuren ähnliche Doppelsalze zu bilden vermögen wie die Weinsäure, welche vielleicht besseren Einblick in die Constitution gewähren würden. Die Citronensäure schien für diesen Zweck sich besonders zu eignen, da von derselben bereits ein Kupferoxyd-Kaliumsalz von Luff¹⁾ dargestellt worden war, welches ein den Kupferoxydmonotartraten analoges Verhalten zeigte. Diese Verbindung,



nämlich ist ebenfalls nur dann beim Erhitzen (der Lösung) beständig, wenn ein Ueberschuss von Alkalicitrat vorhanden ist, woraus man schliessen kann, dass auch hier eine Verbindung existirt, welche den Kupferoxyd-Alkaliditartraten entspricht. Es wurde nach der für Kupferoxyd-Kaliumtartrat angegebenen Darstellungsweise ein Körper in Gestalt schöner, dunkelblauer Krystalle erhalten, welcher nachstehende Zusammensetzung besass:



Ber. C 17.49, H 2.93, Cu 5.14, K 31.57.

Gef. » 17.56, » 3.02, » 5.21, » 31.29.

Krystallwasser berechnet für 12 H₂O: 17.48, gefunden 16.87.

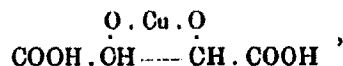
Es tritt also hier zu einem Molekül Kupferoxyd-Kaliumcitrat noch ein Molekül basisches Kaliumcitrat hinzu, sodass im Ganzen auf 1 Cu 3 Citronensäure treffen. Da nun das zweiwerthige Kupfer nur mit 2 Mol. Citronensäure direct verbunden sein kann, so ist es klar, dass das dritte Molekül in Gestalt von basischem Kaliumcitrat sich angelagert haben muss. Wir finden also auch hier dieselbe auffallende Erscheinung, wie sie schon bei den Kupferoxyd-Ditartraten aufgetreten ist, nämlich die, dass nicht nur Carboxylwasserstoff, sondern auch Hydroxylwasserstoff wenigstens zum Theil durch

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

Alkalimetall ersetzt ist und dass diese basischen Salze, welche sonst in wässriger Lösung nicht beständig sind, hier bei gleichzeitigem Eintritt von Kupfer beständig geworden sind.

Wenn nun auch durch die bisherigen Ergebnisse die Zusammensetzung der Salze der Fehling'schen Lösung als festgestellt betrachtet werden kann, so bleibt doch noch eine Frage zu beantworten, nämlich die: warum verhindern die Oxysäuren die Fällung des Kupferhydroxyds?

Die Thatsache, dass trotz eines reichlichen Ueberschusses an Alkali nicht dieses, sondern das weniger basische Kupferhydroxyd mit den Hydroxylgruppen in Reaction tritt, lässt sich kaum auf andere Weise erklären, als dass Letzteres mit der Oxysäure eine complexe Säure bildet, z. B. Kupferoxyd-Weinsäure, deren Alkalisalze in Wasser leicht löslich sind. In der That haben Masson und Steele ¹⁾ durch elektrolytische Versuche nachgewiesen, dass in der Kupferoxydalkalitartratlösung elektromagnetisches Kupfer wirklich vorhanden ist. Die in vorliegender Abhandlung beschriebenen Verbindungen würden demnach als die Alkalisalze einer Säure:



aufzufassen sein. Alle Versuche, diese Säure frei zu erhalten, verliefen resultatlos, indem stets, wenn man ein Salz mit der berechneten Menge Säure zerlegte, eine Umsetzung zu Cupritartrat stattfand.

Fasst man nun nochmals kurz zusammen, was sich aus den Untersuchungen über die Kupferoxyd-Alkalitartrate ergeben hat, so ist hauptsächlich Folgendes hervorzuheben:

I. Es existiren drei Klassen von Kupferoxyd-Alkalitartraten und zwar

1. einfache Salze, welche als Kupferoxyd-Monotartrate bezeichnet wurden,

2. Doppelsalze, bestehend aus 1 Mol. Monotartrat und 1 Mol. basischem Alkalitartrat, welche Kupferoxyd-Ditartrate genannt wurden, und

3. Doppelsalze, zusammengesetzt aus 1 Mol. Monotartrat und 1 Mol. basischem Cupritartrat.

II. In der Fehling'schen Lösung können aus den schon früher angeführten Gründen nur Salze der 2. Klasse enthalten sein.

III. Ein wesentlicher Unterschied in Bezug auf chemische Reactionen hat sich zwischen *d*-Tartraten, *l*-Tartraten und Racematen nicht ergeben. Die Racemate sind im Allgemeinen schwerer löslich als die Tartrate.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. London 75, 725.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Hrn. Hofrath Prof. Dr. Hilger für die freundliche Unterstützung unseren verbindlichsten Dank auszusprechen. Wir bemerken noch, dass vorliegende Arbeit im vorigen Jahre im Laboratorium für angew. Chemie der Universität München ausgeführt wurde.

Frankfurt a. M., im März 1900.

185. Daniel Strömholm: Ueber einige Sulfin- und Thetin-Verbindungen.

(Eingegangen am 16. März.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Cleve habe ich mich seit mehreren Jahren mit der Untersuchung von Sulfin- und Thetin-Verbindungen beschäftigt. Der Hauptzweck war, solche Derivate des vierwerthigen Schwefels darzustellen, die vielleicht die Entstehung von Raumisomeren derselben Art wie bei den Kohlenstoffverbindungen gestatten könnten. Die Frage, ob solche Isomeren existiren, hat ja doch nicht bestimmt entschieden werden können. Die während der Dauer der Arbeit dargestellten neuen Sulfine und Thetine werden im Folgenden beschrieben; einige ihrer Derivate, die Quecksilberchloriddoppelsalze, sind schon früher (diese Berichte 31, 2283) beschrieben, und es mag bemerkt werden, dass mehrere der im Folgenden beschriebenen Sulfine nur wegen der Quecksilberchloriddoppelsalze dargestellt sind. Die Untersuchung ist schon schwedisch in meiner Doctordissertation (Upsala 1899) mitgetheilt.

Ein grosser Theil der untersuchten Sulfine und Thetine hat die Formel $R'R''R'''SAc$. Bei solchen Verbindungen könnten aus mehreren Gründen Isomerien gedacht werden. — Die Valenzen des Schwefels könnten ungleichwerthig sein, sodass je nach der Ordnung, in welcher die organischen Radicale eingeführt werden, verschiedene Isomere entstehen könnten. Eine solche Hypothese wurde für den Kohlenstoff von Henry widerlegt; bezüglich des Schwefels sind die Beweise, die man früher (F. Krüger u. A.) als für die Existenz solcher Isomeren vorliegend angesehen hat, von Klinger und Maassen entkräftet worden. Bei meinen Arbeiten habe ich keine Thatsachen gefunden, die eine Untersuchung von diesem Gesichtspunkte aus veranlassen könnten. — Wenn die mit dem Schwefel verbundenen Radicale in einer Ebene lägen, sodass die Formel $\begin{matrix} R' & S & R'' \\ & \backslash & / \\ & R''' & Ac \end{matrix}$ auch die Raumconfiguration ausdrückte, sollten

drei verschiedene Isomere existiren können, je nachdem das Säureradical seinen Platz gegenüber einem der drei verschiedenen organischen Radicals findet. Schon Verbindungen $R_2R'SAc$ sollten dann in zwei Formen existiren können. Eine solche Hypothese würde streng widerlegt werden, wenn eine Verbindung $R'R''R'''SAc$ (am besten ein Methyläthylthetinsalz) auf alle drei denkbare Darstellungsweisen unter Umständen, die »Umlagerungen« ausschließen, dargestellt, nur in einer Form erhalten würde. Ein solcher Versuch ist zwar nicht angestellt, doch ist es einleuchtend, dass immer bei der Addition eines Jodides $R'J$ zum Sulfide $R''R'''S$ zwei isomere, gegen einander wohl nicht sehr begünstigte Sulfinjodide entstehen könnten; bei den zahlreichen derartigen Reactionen, die ich untersucht habe, wurden niemals Andeutungen von Isomeren aufgefunden. Die Hypothese dürfte, wie bei dem Kohlenstoff so auch bei dem Schwefel, ausgeschlossen sein.

In der Nichtexistenz oben erwähnter Isomerien waltet Analogie zwischen den Verbindungen des Schwefels und des Kohlenstoffs ob. Wäre diese vollständig, so sollten bei den Schwefelverbindungen Isomerien einer dritten Art vorliegen, und zwar diejenigen, die gewöhnlich Stereoisomerien genannt werden. Im Allgemeinen wird auch angenommen, dass die Sulfinverbindungen von vierwerthigem Schwefel $R_3:S^{IV}Ac$ sind, eben wie die Ammoniumbasen von fünfwerthigem Stickstoff u. s. f. Da man, wie gleich erwähnt sei, nicht annehmen darf, dass die Radicals in einer Ebene liegen, wird man zur Annahme einer, der für die Kohlenstoffverbindungen gebräuchlichen mehr oder weniger ähnlichen, Tetraederformel gebracht, welche Stereoisomerien erheischt. Doch giebt es, wie schon in der Litteratur bemerkt ist, Thatsachen, die andere Formeln für die grosse Gruppe, welche die Sulfin-, Ammonium-, Jodonium-Verbindungen u. s. f. einschliesst, erwünscht machen. Die nahe Analogie, die Formeln wie R_3SAc , R_1NAc einerseits, R_3PbAc , R_3SnAc , R_3SiAc u. s. f. andererseits zeigt, existirt in der Wirklichkeit garnicht. Bei allen diesen Elementen niederer Valenz (mit Ausnahme des Talliums) hat das negative Radical durch einen Kohlenwasserstoff ersetzt werden können, dagegen sind keine Tetraalkylderivate der Elemente der Schwefelgruppe, Pentaalkylderivate der Elemente der Stickstoffgruppe bekannt (von Cahours' und Buckton's nie bestätigten Angaben über Pentamethylarsen und Pentamethylantimon abgesehen). Die Hydrate $R_3S.OH$, $R_1N.OH$, $R_2J.OH$ u. s. f. sind Basen von der Stärke der Alkalien (doch sagen Michaelis und Godchaux [diese Berichte 24, 757], das Hydrat $[(CH_3)_2N.C_6H_5]_3S.OH$ absorbire an der Luft keine Kohlensäure), dagegen sind $R_3C.OH$ und $R_3Si.OH$ keine $\frac{1}{2}$ Basen, $R_3Sn.OH$ (und $RHg.OH$) nach Bredig nur sehr

schwache Basen. Die gewöhnliche Erklärung, es sei die Anhäufung positiver Kohlenwasserstoffradicale, welche den Elementen Schwefel, Stickstoff, Jod den stark positiven Charakter in obigen Verbindungen giebt, wird nicht durch das Verhalten oben erwähnter Verbindungen von C, Si, Sn oder solcher Körper, wie R_2NCl , R_2SCl_2 , gestützt, während Körper wie $(CH_3)_3(CH_2J)N.OH$, $(C_6H_5)_3J.OH$, Diazoniumhydrate u. s. f. noch beinahe von der Stärke der Alkalien sind. Eine solche Analogie mit den Verbindungen der Elemente der Kohlenstoffreihe u. s. f. wird nicht von Werner's Formeln gefordert. Nach diesen, die für die Ammoniumbasen entwickelt sind (Zeitschr. für anorg. Chemie 3, 330), ist das saure Radical nicht unmittelbar an das Schwefelatom gebunden, das nur mit den drei organischen Radicalen in Verbindung

steht; die Formel würde also $\begin{matrix} R \\ S \\ R \end{matrix}, Ac$ sein. Werner's Formel

macht die einzige gewisse Ausnahme von der Regel, dass ein Atom nur zum Aufnehmen einer Art Elektrizität geneigt ist, hinfällig. Diese Formel könnte auch zu folgender Ueberlegung veranlassen: an

der Oberfläche des Ions $\begin{matrix} CH_3 \\ S \\ CH_3 \end{matrix}$ ist die Elektrizität gleichmässig

vertheilt, auf $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \cdot Sn$ (wie auf einem mit einer Spitze versehenen

Leiter), auf einem kleinen Raume, bei dem Valenzpunkte des Sn-Atoms, dicht angehäuft, daher in einer Richtung die Anziehung auf negativ geladene Ionen gross, die Base also schwach; doch bringt bei dem grundstoffähnlichen Verhalten der an Ionen gebundenen Elektrizität eine solche sonst zu interessanten Erweiterungen fähige Annahme wenig Vortheil.

Wenn die Valenzformel die richtige wäre, sollte man (unter Voraussetzung, dass die Umlagerungen, Inactivirungen u. s. f., die bei den Kohlenstoffverbindungen bei höherer Temperatur stattfinden, nicht bei den Sulfinen schon freiwillig zu Stande kommen) folgende Isomeriefälle auffinden.

1. Eine Verbindung $\begin{matrix} R' \\ R'' \\ S \\ Ac \end{matrix}$ sollte sich in zwei Isomere von entgegengesetztem optischem Drehungsvermögen spalten lassen.

2. Eine Verbindung $R' \cdot \begin{matrix} Ac \\ (CR_2)_x \\ R'' \end{matrix} \cdot \begin{matrix} Ac \\ R' \\ R'' \end{matrix}$, und

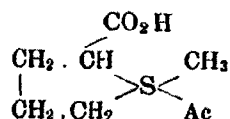
3. eine Verbindung $R' \cdot \begin{matrix} R'' \\ (CR_2)_x \\ R''' \end{matrix} \cdot \begin{matrix} Ac \\ R'' \\ R' \end{matrix}$ sollten ähnliche Isomerieverhältnisse wie die Weinsäuren zeigen.

4. Eine Verbindung $\begin{array}{c} \text{Ac} \\ \text{R}' \end{array} > \text{S} < \begin{array}{c} (\text{CR}_2)_x \\ (\text{CR}_2)_x \end{array} > \text{S} < \begin{array}{c} \text{Ac} \\ \text{R}' \end{array}$, und

5. eine Verbindung $\begin{array}{c} \text{R}' \\ \text{R}'' \end{array} > \text{C} < \begin{array}{c} (\text{CR}_2)_x \\ (\text{CR}_2)_x \end{array} > \text{S} < \begin{array}{c} \text{Ac} \\ \text{R}' \end{array}$ sollten in Cis- und Trans-Formen existieren.

Für die vier letzten Fälle sind eine sehr grosse Menge Möglichkeiten geprüft wurden. Versuche, die Isomeren 1. nachzuweisen, haben kein Resultat gegeben, weil es nicht möglich war, zu diesem Zwecke verwendbare Sulfinsalze zur Krystallisation zu bringen. Schimmelpilze scheinen nicht in den Lösungen von Sulfinsalzen wachsen zu können, doch mag es hervorgehoben werden, dass Schimmelversuche nicht in einem solchen Umfange vorgenommen sind, dass die Möglichkeit, auf diesem Wege positive Resultate zu erhalten, ausgeschlossen ist. Verbindungen, welche die Isomeriefälle 2. und 4. zeigen könnten, sind garnicht darzustellen. Doch beweisen meine (hier nicht beschriebenen) Versuche nicht völlig die

Unmöglichkeit, die Körper $\begin{array}{c} \text{R}' \\ \text{R}'' \end{array}$ darzustellen; nach einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte 32, 988) ist O. Aschan mit der Darstellung solcher Körper beschäftigt. 3. Methyläthyl-*sec.*-butyl-, Methyläthyl-*sec.*-hexyl-, Methyläthyl-*sec.*-octyl-Sulfilverbindungen, werden durch Additionsreactionen nur in einer Form erhalten; wegen der Unbeständigkeit der Verbindungen haben Umlagerungsversuche nicht angestellt werden können. 5. Die Thetinsalze



sind nur in einer Form erhalten worden; auch hier sind keine Umlagerungsversuche vorgenommen. Es mag hervorgehoben werden, dass in einem Falle, der mit den oben erwähnten einige Aehnlichkeit hat, nämlich bei der Addition von Cyanwasserstoff an Zuckerarten, nach E. Fischer oft die zwei möglichen Isomeren entstehen. Andere Körper, welche die Isomerien 3. und 5. zeigen könnten, darzustellen, gelang nicht. Die negativen Resultate sind allzu wenige, um entscheidend zu sein; doch beschränken sie das Gebiet künftiger Untersuchungen sehr; es ist in der That sehr wahrscheinlich, dass die Lösung der Frage nicht durch das Studium der Sulfine (eher das der Ammoniumbasen) zu erwarten sei. Bei solchen können auch Werner's Formeln Stereoisomere erlauben.

Betreffend das Verhalten der Sulfine im Uebrigen mag Folgendes bemerkt werden. Wie Klinger und Maassen gezeigt haben, muss man, um Sulfine mit gemischten Radicalen in reinem Zustande zu erhalten, die Reactionsmasse (ein Gemisch eines Sulfides und eines Alkylhaloids) bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen; beim Erwärmen treten »Umlagerungen« ein. Bei Zimmertemperatur sind es nur Methyljodid und Bromessigsäure, die sich einigermaassen schnell zu Sulfiden addiren. Nur in einem von mir untersuchten Falle tritt »Umlagerung« schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, nämlich wenn Benzylgruppen zugegen sind, was schon Schöller (diese Berichte 7, 1274) bemerkt hat. $R(C_7H_7)S$ und CH_3J geben beim Stehenlassen sowohl 1. $R(C_7H_7)(CH_3)SJ$ als 2. $R(CH_2)_2SJ$ und C_7H_7J . Auch bei der Addition von Jodmethyl zu Aethyloctylsulfid tritt eine geringfügige »Umlagerung« ein. — Chloracetal, Vinylbromid, Glykolechlorhydrin, Phenacylbromid reagiren nicht einmal bei 100° mit Methylsulfid. Sulfide, welche am Schwefel ein doppelgebundenes Kohlenstoffatom enthalten, reagiren nicht mit Jodmethyl. So Thiophenderivate (V. Meyer) [dagegen reagiren Tetrahydro-Thiophenderivate (siehe unten)], ferner Sulfide mit aromatischem Radical (dieses wird schon von V. Meyer bemerkt, ich habe es bei Aethylphenylsulfid bestätigen können) und auch Vinyläthylsulfid (siehe unten). Doch behauptet Mansfeld (diese Berichte 19, 2662), die Verbindung $CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH : CH_2$ addire zwei Mol. Jodmethyl; weil die Reaction nur beim Erhitzen auf 100° stattfindet, wobei wohl »Umlagerungen« eintreten müssen, ist indess die Existenz der Verbindung sehr zweifelhaft. (Vinyläthylsulfid, das bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Methylsulfid reagirt, reagirt bei 50° ,

aber nur unter »Umlagerung«.) — Die Sulfide, $\begin{matrix} CH_2 \cdot S \\ | \\ CH_3 \cdot S \end{matrix} > CH \cdot R$, addiren ein Mol. Jodmethyl, aber die entstandenen Körper haben Eigenschaften, die von denjenigen der Sulfinjodide völlig abweichen. Sie werden später beschrieben. Die Zahl darstellbarer Sulfinkörper ist also im Vergleich mit den Ammoniumkörpern sehr beschränkt, was wohl hauptsächlich davon herrührt, dass die Sulfidverbindungen viel leichter als die Ammoniumverbindungen zerfallen.

Die Löslichkeitsbestimmungen sind nach V. Meyer (diese Berichte 7, 998), die Bestimmungen von Schwefel und oft auch von Chlor nach Klason's Methode ausgeführt.

Trimethylsulfidverbindungen.

Die folgenden, gelegentlich gemachten Beobachtungen mögen hier angeführt werden. Das Jodid kocht einige Grade über 200° weg, ohne vorher zu schmelzen. Das Pikrat schmilzt bei 193° . Das Bitartrat wird nach längerem Stehenlassen der syrupdicken Lösung im Exsiccator

in schönen, ausserordentlich zerfliesslichen Blättern erhalten. Die Verbindung $C_2H_4O_2 \left\langle \begin{matrix} CO_2(SbO) \\ CO_2 \cdot S(CH_3)_3 \end{matrix} \right. + \frac{1}{2} H_2O$ (Brechweinstein des Trimethylsulflins) wurde folgendermassen erhalten: eine Lösung des Sulfinbitartrats wurde mit Antimonoxyd gekocht, bis nichts weiter in Lösung ging; die filtrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne eingedampft, da eine anfangs gelatinöse, bald krystallinisch werdende, gelbe Masse zurückblieb, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein weiss erhalten wurde.

$C_7H_{12}SO_7Sb + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 2.44, Sb 32.44.

Gef. » 2.64, » 32.43.

$(CH_3)_3SbCl + SnCl_2$. Diese Verbindung scheint das metallreichste Doppelsalz des Sulfinchlorids mit Zinnchlorür sein, das dargestellt werden kann. Aus Lösungen von den Zusammensetzungen $(CH_3)_3SbCl : SnCl_2 = 1 : 2$ und $1 : 10$ wurde ein identisches Product erhalten; beim Erkalten der ziemlich concentrirten Lösungen fiel eine voluminöse Krystallmasse aus; die Substanz fing bei 216° an zu schmelzen und zersetzte sich bald danach.

$C_3H_9SSnCl_3$. Ber. Sn 39.21. Gef. Sn 39.75.

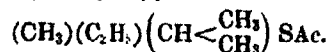
$(CH_3)_3SbCl + PbCl_2$. Eine concentrirte Lösung des Sulfinchlorids wurde mit wenig (etwa $\frac{1}{4}$ Mol.) Bleichlorid gekocht, um ein sehr sulfinreiches Doppelsalz zu bekommen; aus der filtrirten Lösung fielen feine, schwer lösliche Nadeln von hohem Schmelzpunkt aus.

$C_3H_9SPbCl_3$. Ber. Pb 53.00. Gef. Pb 52.51.

Löslichkeitsbestimmungen einiger Sulfinchloroplatinate.

Trimethylsulfinchloroplatinat. Eine Lösung von 16° hielt 0.47 pCt. Salz. Dimethyläthylsulfinchloroplatinat. Lösungen von 16° hielten 3.51 und 3.35 pCt. Salz. Methyläthylsulfinchloroplatinat. Eine Lösung von 16° hielt 2.42 pCt. Salz. Triäthylsulfinchloroplatinat. Eine Lösung von 16° hielt 1.98 pCt. Salz. Nach Dehn löst sich ein Theil in 30 Theilen Wasser von 20.7° , in 3–4 Theilen Wasser von 100° .

Methyläthylisopropylsulfinverbindungen.



Als eine Mischung äquivalenter Mengen von Aethylmercaptannatrium und Isopropyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt wurde, wurde Aethylisopropylsulfid als eine wasserhelle, bei $103-104^\circ$ (uncorr.) siedende Flüssigkeit erhalten. Es wurde mit 1 Mol. Jodmethyl vermischt; die Mischung erstarrte, nachdem sie einige Tage bei Zimmertemperatur gestanden hatte, zur festen, weissen Masse; diese wurde mit trockenem Aether gewaschen und auf Porzellan getrocknet. Das Sulfinjodid wurde so als rein weisse Masse erhalten,

die an der Luft schnell gelb wurde. Es ist äusserst zerfliesslich und schmilzt schon auf dem Wasserbade.

$2C_6H_{10}SJ + CdJ_2$ fiel als eine weisse, harzige Masse aus, als Lösungen berechneter Mengen der Componenten gemischt wurden; aus der Mutterlauge wurde beim starken Eindunsten nur eine sehr geringfügige Menge Harz erhalten. Das Salz krystallisirte aus warmem Alkohol als eine voluminöse Krystallmasse aus. Es schmolz bei 166° unter Gasentwicklung.

$2C_6H_{10}SJ + CdJ_2$. Ber. Cd 13.06. Gef. Cd 13.17.

Das Chloroplatinat, $[(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)S]_2PtCl_6$, krystallisirt in grossen, rothgelben Krystallen mit den Flächen (111)(001)(100)(010); gewöhnlich sind nur die Flächen (111) und (010) ausgebildet. Der Winkel zwischen den Axelplänen ist ungefähr 90° und das Krystallsystem ist wahrscheinlich rhombisch, aber die Flächen waren so geritzt, dass eine genaue Messung unmöglich war. — Eine gesättigte Lösung von 12° hielt 4.84 pCt. Substanz, eine solche von 17° hielt 6.40 pCt. Substanz. — Das Salz schmolz unter Zersetzung bei etwa 171° ; wenn das Bad im Voraus auf 160° erwärmt war, schmolz das Salz bei $175-176^\circ$; beim längeren Erhitzen im Luftbade schmolz es schon bei 140° (siehe unten).

$(C_6H_{15}S)_2PtCl_6$. Ber. S 9.90, Cl 32.97, Pt 30.18.

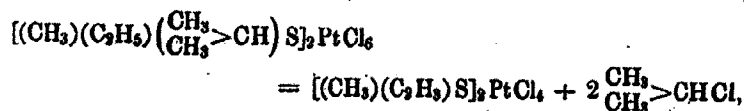
Gef. » 9.92, » 33.02, » 30.00, 30.31.

Das Chloroplatinat erlitt keine Gewichtsabnahme bei 100° , bei 140° schmolz es unter langsamer Gasentwicklung und nach einiger Zeit blieb eine rein gelbe, feste Masse zurück. Wenn das Erhitzen in einer Retorte vorgenommen war, sammelte sich in der Vorlage eine farblose Flüssigkeit von süsslichem ätherischem Geruch, die bei $35-36^\circ$ sott; Isopropylchlorid siedet nach Linnemann bei $36-38^\circ$. Nur sehr kleine Mengen eines uncondensirbaren Gases gingen beim Versuche weg. Der Gewichtsverlust betrug 24.09 pCt., während sich für 2 Mol. C_3H_7Cl ein Verlust von 24.30 pCt. berechnet. Die rückständige gelbe Substanz war in Wasser völlig unlöslich, in Chloroform aber leicht löslich, sie schmolz bei 163° zur klaren, gelbrothen Flüssigkeit. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $[(CH_3)(C_2H_5)S]_2PtCl_6$, und der Körper dürfte zu den Blomstrand'schen Platinsulfidverbindungen gehören.

$(C_3H_7S)_2PtCl_6$. Ber. Cl 29.04, Pt 39.88.

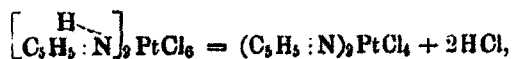
Gef. » 28.76, » 39.90, 39.90.

Der Reactionsverlauf:



bietet eine gewisse Analogie mit der sogenannten Anderson'schen

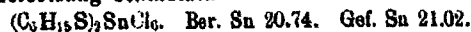
Reaction, die Zersetzung des Chloroplatinats des Pyridinhydrochlorids nach folgender Gleichung:



dar. Die Reaction ist nur bei diesem Sulfine studirt, im Allgemeinen zersetzen sich jedoch die Chloroplatinate von Sulfinen, welche die Gruppe R_2CH . an Schwefel gebunden enthalten, leicht unter Entwicklung eines süßlichen Geruches, der wohl von Alkylchlorid herrührt.

Das Goldchloriddoppelsalz wurde beim langsamen Verdunsten der Lösung in bis 2 cm-langen, haarfeinen Krystallen erhalten.

Das Chlorstannat, $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{S})_2\text{SnCl}_6$ erschien in wohl ausgebildeten, ziemlich leicht löslichen Krystallen, die im Luftbade bei 190° unter gänzlicher Zersetzung schmolzen.



Die Salze $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{S}\text{Cl} + 2\text{HgCl}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{S}\text{Cl} + 6\text{HgCl}_2$ sind schon (l. c.) beschrieben.

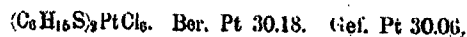
Ich will hier die Versuche zusammenstellen, die ich gemacht habe, um das Sulfin in optische Isomere zu spalten und bemerke nur, dass die meisten Versuche, die mit diesem Sulfine gemacht worden sind, auch bei anderen Körpern, besonders bei Methyläthylisobutylsulfine und Methyläthylthetin ausgeführt sind. — Reincultivirtes *Penicillium glaucum* wurde in $\frac{1}{10}$ -, $\frac{1}{5}$ - und 1-procentigen Lösungen des Sulfinchlorides, mit den üblichen Nährsalzen versetzt, ausgesät. Der Pilz wuchs anfangs ein wenig, wahrscheinlich auf beim Aussäen mitgerissener Substanz, aber das Wachsen hörte bald auf. Das Sulfinsalz scheint zwar nicht für den Pilz giftig zu sein, aber auch nicht zu seiner Nahrung dienen zu können. — Das Bitartrat wurde gewöhnlich als unkrystallisirbarer Syrup erhalten. Nur einmal setzten sich aus einer kleinen Menge, die während Monaten im Exsiccator gestanden, einige Kryställchen ab; diese sowohl wie die Mutterlauge wurden in Chloroplatinate verwandelt, welche sich mit dem gewöhnlichen völlig identisch erwiesen. Von keinem anderen Sulfine mit einem »asymmetrischen« Schwefelatom habe ich ein krystallisirtes Bitartrat erhalten. Zusatz von Strychninbitartrat war von keinem Erfolge. Als die Lösung des Bitartrats mit Natronlauge neutralisirt wurde, krystallisirte endlich bei Zimmertemperatur wie auf dem Wasserbade Natriumtartrat aus; mit Aethylamin wurde ein unkrystallisirbarer Syrup erhalten, mit Dimethylanilin ein Syrup, der endlich vollständig zur festen Masse erstarrte.

Methyläthylnormalpropylsulfineverbindungen,



Aethyl-*n*-propylsulfid (aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa} + \text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ bei 100°) siedet bei $115\text{--}117^\circ$ (uncorr.). Es vereinigt sich mit Jodmethyl zum unkry-

stallisierbaren Jodid. Das Chloroplatinat krystallisirt in schönen, licht rothgelben Krystallen. Das Krystallsystem ist monosymmetrisch: $a : b : c = 1.733 : 1 : 1.712$; $\beta = 81^\circ 54'$; Flächen (100)(001)(111); $100 : 111 = 66^\circ 39'$; $111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 53^\circ 17'$; $001 : 111 = 66^\circ 15'$; $111 : 1\bar{1}\bar{1} = 53^\circ 28'$. Eine Lösung von 14° hielt 1.36 pCt. Substanz, eine solche von 17° hielt 1.55 pCt. Das Salz zersetzt sich im Luftbade bei 140° , aber ohne ein solches Product wie das Methyläthyl-*i*-propylsulfinsalz zu liefern.

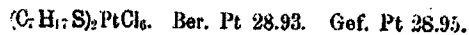


Das Chlorostannat krystallisirte aus einer ziemlich concentrirten Lösung in kleinen, glasglänzenden Krystallen vom Schmp. 220° .

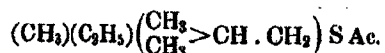


Methyläthylnormalbutylsulfinchloroplatinat,
 $[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)\text{S}]_2\text{PtCl}_6.$

Undeutlich ausgebildete Krystalle. Die Lösung von 16° hielt 3.36 pCt. Substanz.



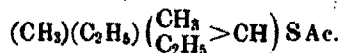
Methyläthylisobutylsulfverbindungen,



Aethyl-*i*-butylsulfid wurde erhalten, als $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa} + \text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ auf 105° erhitzt wurden, dagegen nicht völlig rein, wenn eine Alkohollösung von $\text{C}_4\text{H}_9\text{SK} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ in einer Druckflasche auf 100° erhitzt wurde. Es sott bei $129\text{--}132^\circ$ (uncorr.) und gab mit Jodmethyl ein öliges Jodid. Das Chloroplatinat krystallisirte in glänzenden, rothbraunen Krystallen des monosymmetrischen Systems. $a : b : c = 1.0230 : 1 : 0.8880$; $\beta = 83^\circ 38'$; Flächen (100)(010)(111); $100 : 111 = 60^\circ 27'$; $111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 65^\circ 50'$; $111 : 1\bar{1}\bar{1} = 70^\circ 32'$; $\bar{1}\bar{1}\bar{1} : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 64^\circ 48'$. Eine Lösung von 14° hielt 1.86 pCt. Substanz, eine solche von 17° hielt 1.97 pCt.



Methyläthylsecundärbutylsulfverbindungen,



$\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa} + \text{C}_4\text{H}_9\text{J}$ reagirten nicht bei 100° ; bei 125° platzte das Rohr bei zwei Versuchen, was wohl auf Zersetzungsreactionen in der Reactionsmasse beruhte. Wenn eine Alkohollösung von $\text{C}_4\text{H}_9\text{SK} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ erhitzt wurde, trat Reaction ein. Das entstandene Sulfid vereinigte sich langsam mit Jodmethyl, das Jodid wurde in Chloroplatinat verwandelt. Dieses krystallisirte in regulären Octaëdern. Die ganze Krystallmasse bestand aus isotropen Krystallen, ebenso die

Krystallkruste, die aus der Mutterlauge erhalten wurde. Weil das Krystallsystem regulär ist, kann man nicht sicher entscheiden, ob die Masse einheitlich ist [das Sulfin könnte ja den Isomeriefall 3 (siehe oben) zeigen], aber das völlig homogene Aussehen macht dies sehr wahrscheinlich. Das Salz schmolz unter Entwicklung eines süßlichen Geruches (von Butylchlorid herrührend?). Eine gesättigte Lösung von 16° hielt 7.27 pCt. Substanz.

$(C_7H_{17}S)_2PtCl_6$. Ber. Pt 28.98. Gef. Pt 29.07, 29.21.

Methyläthylamylsulfinchloroplatinat,
 $[(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})S]_2PtCl_6$.

Langs Prismen.

$(C_8H_{19}S)_2PtCl_6$. Ber. Pt 27.77. Gef. Pt 27.89.

Methyläthylhexylsulfverbindungen,
 $(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_{13})SAc$.

Als Aethylmercaptannatrium und Hexyljodid (aus Mannit) im geschlossenen Rohr erhitzt wurden, reagierten sie noch nicht bei 165°, wohl aber bei 185°; in Alkohollösung reagierten Hexylmercaptan-kalium und Aethylbromid beim Kochen; die auf beiderlei Weise dargestellten Sulfide waren mit einander völlig identisch. Aethylhexylsulfid destillierte bei 170—176° über. Hexyljodid aus Mannit, ob es nun die gewöhnlich angenommene Formel $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot J$ oder die von Combes und Le Bel (Bull. soc. chim. [3] 7, 551) empfohlene Formel $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH \cdot J \cdot CH_2 \cdot CH_3$ haben mag, enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (der entsprechende Alkohol ist auch in optisch activer Form erhalten worden); mithin könnte Methyläthylhexylsulfid den Isomeriefall 3 (siehe oben) zeigen.

Das Chloroplatinat wurde der fractionirten Krystallisation aus kaltem Wasser unterworfen. Da die aus Aethylhexylsulfid, auf den zwei oben erwähnten Weisen dargestellt, bereiteten Sulfine getrennt behandelt wurden, wurden zwei Reihen von Fractionirungen erhalten. Von der ersten bis zur letzten Fraction erwies sich das Salz homogen; die letzte Fraction bestand indess aus ziemlich undentlich ausgebildeten Krystallen. Das Salz erscheint in kleinen, gelbrothen Prismen, nach den Zonen ab oder ac gestreckt; die Endbegrenzung ist gewöhnlich schlecht



Der Winkel $a:b = 72^{\circ}57'$; $a:c =$ etwa $67^{\circ}8'$; die Auslöschungsschiefe gegen die Kante $a:b$ ist etwa 43° , gegen $a:c$ etwa 37° . Dieselben Krystalle wurden beim Umkrystallisiren aus lauwarmem Wasser erhalten, aus der Mutterlauge schossen gelbe Krystalle von etwas abweichendem Aussehen an, die sich indess mit den anderen

Fractionen identisch erwiesen und insbesondere dasselbe Quecksilberchloriddoppelsalz gaben. Vier verschiedene Fractionen des Chloroplatinats wurden in das Salz $C_9H_{21}SCI + 3HgCl_2$ verwandelt; sie gaben alle völlig identische Producte vom Schmp. $78-80^\circ$. Beim Aufbewahren zersetzte sich das Chloroplatinat ein wenig unter Entwicklung eines süßlichen Geruches (Hexylchlorid?) und der Schmelzpunkt, der anfangs bei etwa 124° lag, sank allmählich. Wenn die Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde, entstanden beim freiwilligen Eindunsten halbflüssige Massen, beim längeren Erhitzen fiel Platin aus und die Flüssigkeit wurde entfärbt.

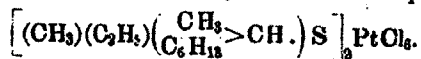
$(C_9H_{21}S)_2PtCl_6$. Ber. C 29.58, H 5.76, Pt 26.71.

Gef. » 29.48, » 6.11, » 26.29, 26.35, 26.58.

$C_9H_{21}SCI + 3HgCl_2$. Das Salz ist schwer frei vom Salze $C_9H_{21}SCI + 6HgCl_2$ zu erhalten, das in kleinen, dicken Rhomboëdern von ziemlich hohem Schmelzpunkte erscheint; sonst ist das Salz völlig homogen; es besteht aus langen Krystallen ohne scharfe Endbegrenzung mit paralleler Auslöschung. Die Winkel in der Prismazone sind $57^\circ 18'$, $39^\circ 23'$, $34^\circ 11'$, $49^\circ 17'$. Bis zur letzten Fraction wurde dasselbe Salz erhalten. Es schmolz bei $79-80^\circ$ zu einer schwach trüben Flüssigkeit, die beim weiteren Erhitzen immer mehr getrübt wurde. Die Analyse ist schon (l. c.) mitgetheilt.

Es kann nicht bezweifelt werden, dass bei der Addition von Jodmethyl zu Aethylhexylsulfid nur ein Sulfinjodid entsteht; leider werden Umlagerungsversuche durch die Unbeständigkeit der Salze vereitelt.

Methyläthylsecundäroctylsulfinchloroplatinat,

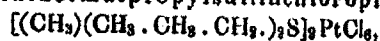


Schwer löslicher, gelber Niederschlag; wird beim Kochen mit Wasser leicht zersetzt. Beim Auflösen in lauwarmem Wasser und Abdunsten bei Zimmertemperatur wurde eine völlig homogene Krystallmasse erhalten, die aus langen sechsseitigen Prismen, an den Enden von Domen begrenzt, bestand. Die Auslöschungsschiefe gegen die Prismenkante ist etwa $5-6^\circ$.

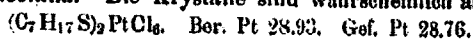
$(C_{11}H_{23}S)_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.81. Gef. Pt 25.12.

Aus der Mutterlauge wurden dieselben Krystalle erhalten, mit isotropen, wahrscheinlich octaëdrischen Krystallen gemischt, die sehr wahrscheinlich das Chloroplatinat des Dimethyläthylsulfins waren, weil eine Platinbestimmung dieser Fraction den hohen Werth 28.23 pCt. Pt gab. Auch von diesem Sulfen wird bei der Bildungsreaction nur eine Form gebildet.

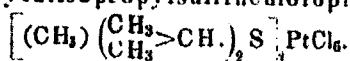
Methyldinormalpropylsulfinchloroplatinat,



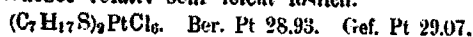
krystallisirt in rothgelben Krystallen; eine Lösung von 16° hieft 1.59 pCt. Substanz. Die Krystalle sind wahrscheinlich asymmetrisch.



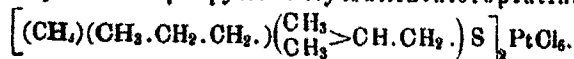
Methyldiisopropylsulfinchloroplatinat,



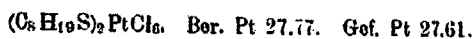
Jodmethyl reagirt mit Di-*i*-propylsulfid sehr viel langsamer als mit Di-*n*-propylsulfid. Das Chloroplatinat krystallisirt in sehr schönen Krystallen des rhombischen Systems: $a:b:c = 1.3500:1:1.3794$; Flächen: (100)(010)(001)(011)(111); $100:111 = 59^\circ 3'$; $001:011 = 54^\circ 3'$. Das Salz ist in Wasser relativ sehr leicht löslich.



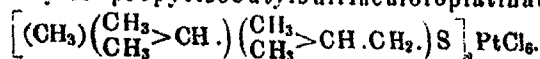
Methylnormalpropylisobutylsulfinchloroplatinat,



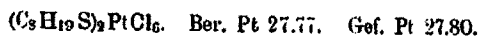
Wohl ausgebildete Krystalle. Die Lösung von 16° hielt 1.30 pCt. Substanz.



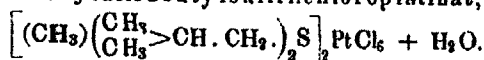
Methylisopropylisobutylsulfinchloroplatinat,



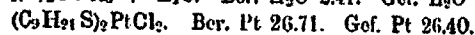
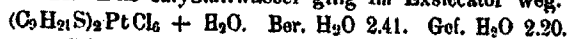
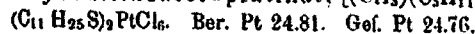
Schöne rothbraune Krystalle. Die Lösung von 16° hielt 2 pCt. Substanz.



Methyldiisobutylsulfinchloroplatinat,



Gelbe Blättchen. Eine Lösung von 16° hielt 0.97 pCt. wasserfreie Substanz. Das Krystallwasser ging im Exsiccator weg.

Methyldiamylsulfinchloroplatinat, $[(\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{S}]_2\text{PtCl}_6$.

Methyläthylbenzylsulfverbindungen, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7)\text{S} \cdot \text{Ac}$.
Aethylenbenzylsulfid (Sdp. 218—224°, nach Märcker 214—218°) gab mit Jodmethyl einen rothen Syrup; der irritirende Geruch deutete auf die Anwesenheit von Benzyljodid. Die Masse wurde mit Wasser geschüttelt, das Wasserlösliche wurde in Chloroplatinat verwandelt, wobei das schwer lösliche Salz des Methyläthylbenzylsulfins ausfiel. Aus der Mutterlauge wurde Dimethyläthylsulfinchloroplatinat erhalten (ber. 33.05 pCt. Pt, gef. 33.24 und 33.38 pCt. Pt). Das Methyläthylbenzylsulfinchloroplatinat krystallisirte in kleinen, rothgelben Nadeln, die

bei 142—144° schmolzen. Nur die Prismazone ist wohl ausgebildet; der Auslöschungswinkel gegen die Prismakante ist 17—20°. Die Lösung von 13° hielt 0.14 pCt. Substanz.

$(C_{10}H_{15}S)_2PtCl_6$. Ber. S 8.64, Pt 26.28.

Gef. » 8.81, » 26.09.

Das Salz enthielt also kein Dimethylbenzylsulfinsalz; beim Zerfallen des Jodids war also kein Aethyljodid und wahrscheinlich nur Benzyljodid gebildet worden.

Methylisopropylbenzylsulfinchloroplatinat,

$[(CH_3)(C_3H_7)(C_7H_7)S]_2PtCl_6$,

fiel in Form dünner, sehr schwer löslicher Blätter aus, die bei etwa 160° schmolzen.

$(C_{11}H_{17}S)_2PtCl_6$. Ber. C 34.33, H 4.43, Pt 25.32.

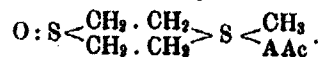
Gef. » 34.24, » 4.86, » 25.04.

Ich stelle hier die Löslichkeit der Chloroplatinate der Sulfine mit einfachen Kohlenwasserstoffradicalen zusammen. Die Temperatur ist 16°.

Chloroplatinat des Sulfins	Der procentische Gehalt der Lösung	Gramm Platin auf 1 kg Lösung
$(CH_3)_3S$	0.47	1.63
$(CH_3)_2(C_2H_5)S$	3.43	11.34
$(CH_3)(C_2H_5)_2S$	2.42	7.64
$(C_2H_5)_3S$	1.98	5.95
$(CH_3)(C_2H_5)(\begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \\ CH_3 \end{smallmatrix} > CH)S$, 4.84 pCt. bei 12°, 6.40 pCt. bei 17°	[6.09]	18.38
$(CH_3)(C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$, 1.36 pCt. bei 14°, 1.55 pCt. bei 17°	[1.49]	4.50
$(CH_3)(C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$	3.36	9.72
$(CH_3)(C_2H_5)(\begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_2)_2S$, 1.86 pCt. bei 14°, 1.97 pCt. bei 17°	[1.93]	5.58
$(CH_3)(C_2H_5)(\begin{smallmatrix} CH_3 \cdot CH_2 \\ \diagup \\ CH_3 \end{smallmatrix} > CH)_2S$	7.27	21.03
$(CH_3)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$	1.59	4.60
$(CH_3)(\begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{smallmatrix} > CH)_2S$, ist relativ sehr leicht löslich		
$(CH_3)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)(\begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_2)_2S$	1.80	3.61
$(CH_3)(\begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{smallmatrix} > CH)(\begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_2)_2S$	2.00	5.55
$(CH_3)(\begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_2)_2S$, kryst. mit 1 H ₂ O	0.97	2.59
$(CH_3)(C_2H_5)_2S$	0.40	0.99
$(CH_3)(C_2H_5)(C_7H_7)S$, bei 13°	0.14	0.37

Auffallend ist besonders die relativ hohe Löslichkeit von denjenigen Chloroplatinaten, die im Molekül eine oder zwei an Schwefel gebundene Methingruppen enthalten. Diese Atomgruppierung scheint auch erhöhend auf die Symmetrie der Krystalle zu wirken, da ja von den gemessenen Krystallen, abgesehen von den regulären Trimethyl- und Dimethyläthyl-Sulfinchloroplatinaten, die Mehrzahl monosymmetrisch ist und nur das Methyläthylisopropylsulfinsalz wahrscheinlich, das Methyläthylisopropylsulfinsalz sicher rhombisch und das Methyläthylsecundärbutylsulfinsalz sogar regulär krystallisieren.

Oxydiäthylendisulfidmethylsulfverbindungen,



Bromid. Eine Wasserlösung des Diäthylendisulfidmethylsulfbromids wurde mit einer wässrigen Lösung von zwei At.-Gew. Brom versetzt. Die farblose Lösung wurde stark concentrirt; das Salz schoss in weissen, leicht löslichen Krystallen an, die bei 181–184° unter Zersetzung schmolzen.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}_2\text{OBr}$. Ber. Br 34.62. Gef. Br 34.46.

Chloroplatinat. Das Salz wurde mit einer zur völligen Lösung unzulänglichen Menge Wasser behandelt; die aus der filtrirten Lösung angeschossenen Krystalle waren nach dem Trocknen bei 100° wasserfrei.

$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}_2\text{O})_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 27.46. Gef. Pt 27.54.

Einwirkung von Chlor auf Diäthylendisulfidmethylsulfchlorid.

Diese Reaction habe ich untersucht, um zu prüfen, ob ein Monochlorderivat, das auf Stereoisomerie untersucht werden konnte, zu erhalten wäre. Das einzige, wohl charakterisirte Product ist indess ein Dichlorderivat, das Monochlorderivat habe ich nicht in völlig reinem Zustande erhalten.

Monochlorderivat. In die Wasserlösung des Sulfchlorids wurde Chlor unter Kühlung eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 4 Atomen Chlor entsprach. Dann wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingedunstet, der rückständige Syrup in Alkohol gelöst; auf Zusatz von Aether setzten sich dann sternförmige Krystallgruppen ab. Nachdem das Salz von Chlorwasserstoff befreit war, konnte es auch aus concentrirter Wasserlösung krystallisieren. Es zersetzte sich bei 140°.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2\text{OCl}_2$. Ber. Cl 32.13. Gef. Cl 32.95.

Dichlorderivat. Als 4 Atome Chlor aufgenommen waren, ging die Einwirkung schwerer; daher wurde der Kolben aus dem Kühlwasser herausgenommen. Allmählich setzten sich weisse, schwer lösliche Krystalle ab; mehr wurde beim Eindunsten der Lösung im

Vacuum erhalten. Aus 7 g Sulfinchlorid wurden 3.5 g erhalten. Das Salz zersetzte sich bei etwa 167°.

$C_6H_9S_2OCl_3$. Bey. Cl 41.77. Gef. Cl 41.72.

Das Chloroplatinat ist ein rothgelber Niederschlag.

$(C_6H_9S_2OCl_3)_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.99. Gef. Pt 23.11.

Es scheint, als ob der Reactionsverlauf einigermaassen analog mit der Einwirkung von Chlor auf Diäthylendisulfid sei, wobei schwer lösliches $C_4H_8Cl_2S_2O_2$ entsteht. — Auch andere Dichlorderivate dürften entstehen. Aus der Mutterlauge, aus welcher sich die soeben besprochenen Krystalle abgesetzt hatten, fiel beim weiteren Einleiten von Chlor nichts aus. Beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator wurde ein Firniss erhalten, der auf Zusatz von Alkohol in ein weisses Pulver übergang. Analysen der Chloroplatinate zeigten Plattingehalte von 23.20 und 23.23 pCt.

Diese Reaction, und wohl auch die sehr grosse Reactionsfähigkeit von Chlor und Brom auf Thetinhaloide (diese Berichte 32, 2910), dürfte zeigen, dass die Halogene oft ebenso leicht auf Ionen als auf nicht dissocierte Moleküle reagiren (vergl. Tafel und Brendler, diese Berichte 31, 1152 und 2683).

Die Einwirkung von Bromessigsäure auf Diäthylendisulfidthetinverbindungen

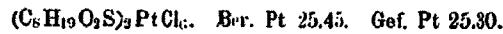
wurde in der Hoffnung untersucht, Bromessigsäure auch zum zweiten Schwefelatom addiren zu können, wobei das entstandene Dithetinderivat in stereoisomeren Formen auftreten könnte. Thetinbromid und Bromessigsäure reagirten nicht in Wasserlösung; trocken gaben sie bei 100° eine braune, halbflüssige Masse, die in Aether löslich, in Wasser zum Theil unlöslich war und daher kein Thetinbromid sein konnte. Als eine Lösung von freiem Thetin und Bromessigsäure auf dem Wasserbade verdunstet wurde, entstand auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure fast quantitativ das gewöhnliche Thetinbromid (diese Berichte 32, 2900 beschrieben). Auch die Einwirkung von Jodmethyl auf das Thetinbromid oder von Bromessigsäure auf Diäthylendisulfidmethylsulfinjodid ergab keine besseren Resultate. Nach Mansfeld (diese Berichte 19, 2659) geben Diäthylendisulfid und überschüssiges Jodmethyl bei 120° das Sulfinjodid, $C_4H_8S_2(CH_3J)_2$, das in Nadeln vom Schmp. 208° krystallisirt. Die hohe Temperatur bei der Reaction macht es nicht unwahrscheinlich, dass nur Trimethylsulfinjodid vorlag, auf welches die mitgetheilte Analyse völlig stimmt (doch kocht dieses über 200°, ohne zu schmelzen weg. Das Pikrat schmilzt bei 182°, das des Trimethylsulfins bei 193°). Das Hauptproduct bei der Reaction ist Superjodid, nur sehr wenig des etwas zweifelhaften Disulfinjodids entsteht, daher habe ich es nicht darzustellen versucht, um so mehr,

als die hohe Temperatur bei der Reaction nur die Bildung des stabilsten der möglichen Isomeren zulässt.

Dimethylacetalylsulfverbindungen,

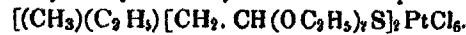


Methylsulfid addirt nicht Chloracetal, daher wurde das Jodid dieses Sulfins aus Methylthioacetal, $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, und Jodmethyl dargestellt. Aus dem Gemisch schieden sich bald feine, seidenglänzende Schüppchen aus, und nach einiger Zeit erstarrte Alles zu einer etwas rothgefärbten Masse. Das Chloroplatinat krystallisirte in kleinen, gelben Blättern des monosymmetrischen Systems. $a:b:c = 1.3110:1:1.6618$; $\beta = 72^\circ 50'$; Flächen (100) (001) (111); $100:111 = 62^\circ 19'$; $111:\bar{1}\bar{1}\bar{1} = 67^\circ 52'$; $001:111 = 72^\circ 36'$; $111:\bar{1}\bar{1}\bar{1} = 52^\circ 9'$. Die Substanz ist viel schwerer löslich als das Methyläthylacetalylsulfinchloroplatinat, aber die Löslichkeit hat nicht bestimmt werden können.

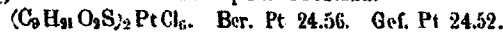


Als das Chloroplatinat mit rauchender Salzsäure versetzt und die Lösung auf dem Wasserbade verdunstet wurde, blieb eine syrupdicke Flüssigkeit zurück, aus welcher Alkohol eine gelbe, amorphe Masse fällte, welche die doch nicht reine Aldehydverbindung darstellte.

Methyläthylacetalylsulfinchloroplatinat.



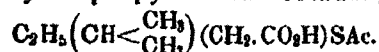
Das Salz erscheint in grossen, schönen, gelbrothen Krystallen des monosymmetrischen Systems. $a:b:c = 1.4438:1:1.6381$; $\beta = 66^\circ 29'$; Flächen (100) (001) (111); $100:111 = 67^\circ 21'$; $001:111 = 73^\circ 18'$. Die Lösung von 14° hielt 1.80 pCt. Substanz.



Methyläthylthetinverbindungen. Die mit einem Molekül Weinsäure versetzte Lösung des freien Thetins gab beim Eindunsten einen Syrup, aus welchem nach längerem Stehen im Exsiccator Weinsäure ankrystallisirte. Auch Schimmelversuche und andere Spaltungsversuche sind misslungen.

Pope und Peachey, die jüngst (Proceedings 16, 12) die Salze des Thetins mit *d*-Camphersulfonsäure und *d*-Bromcamphersulfonsäure krystallisirt erhielten, haben nicht, wie bei Ammoniumverbindungen, eine Spaltung des Thetins in optische Isomere wahrgenommen.

Aethylisopropylthetinverbindungen,



Das Bromid wurde als eine zähe Flüssigkeit erhalten, die auf Zusatz von Aether in ein weisses Pulver überging; es wurde mit Aether gewaschen, so lange Bromessigsäure gelöst wurde.



Als das Bromid mit Alkohol und einem Molekül Cinchonin geschüttelt wurde, löste sich Alles sehr leicht, die Lösung trocknete zu einem Firniss ein, aus welchem auf Zusatz von Wasser Cinchoninbromid auskrystallisirte.

Aethylisobutylthetinverbindungen,
(C₇H₁₃)(C₄H₉)(CH₂.CO₂H)S.Ac.

Das Bromid wurde als feste, weisse Masse erhalten, die durch Aether von Bromessigsäure befreit und dann in Alkohol gelöst wurde; bei vorsichtigem Zusatz von Aether wurde das Salz in halbkugelförmigen Aggregaten langer, dünner Nadeln erhalten; es färbte sich allmählich schwach roth. Es schmolz bei 109° unter Gasentwicklung; nachdem diese aufgehört, blieb eine klare Flüssigkeit zurück.

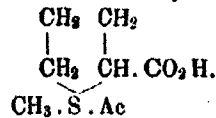
C₈H₁₇O₂SBr. Ber. Br 31.13. Gef. Br 30.93.

Das Bromid löste Baryumcarbonat und gab ein sehr leicht lösliches, gummiartiges, nicht krystallisirbares Salz. Das Chloroplatinat erschien in rothen, schlecht ausgebildeten Krystallen.

Aethylbenzylthetinchloroplatinat ist sehr schwer löslich.

(C₁₁H₁₅O₂S)₂PtCl₆. Ber. Pt 28.49. Gef. Pt 23.44.

Tetrahydro- α -thiophensäuremethylthetin-Verbindungen,



Diese wurden dargestellt, um auf mögliche Stereoisomere (Cis- und Trans-Formen) untersucht zu werden. Tetrahydro- α -thiophensäure (Schmp. 43°, also nicht völlig rein, da sie nach Ernst bei 51° schmilzt) und 1 Mol.-Gew. Jodmethyl gaben ein flüssiges Gemisch, das allmählich zur weissen Masse von Thetinjodid erstarrte. Dieses wurde mit Aether gewaschen und in freies Thetin und in Chlorid verwandelt.

Das freie Thetin, C₆H₁₀SO₂ + H₂O, ist zerfliesslich; durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es in schönen Krystallen erhalten. Es schmolz bei 105° zu einer trüben Flüssigkeit, die allmählich klar, aber bei 125° plötzlich sehr trübe ward.

C₆H₁₀SO₂ + H₂O. Ber. C 43.90, H 7.31.

Gef. » 44.27, » 7.57.

Das Bromid. Eine Lösung des Thetins wurde mit Bromwasserstoffsäure versetzt; beim Concentriren im Exsiccator schieden sich grosse, wasserklare Krystalle von rhomboëdrischem Habitus ab; aus der dicken Mutterlauge wurde noch mehr von denselben Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 128°.

C₆H₁₁SO₂Br. Ber. Br 35.24. Gef. Br 35.02.

Das Chloraurat. Als eine verdünnte, lauwarne Chloridlösung mit einer berechneten Menge Goldchlorid versetzt wurde, krystallisierte beim Erkalten das Salz nahezu quantitativ in hochgelben Nadelchen aus, die sich bei 170° (bei schnellem Erhitzen) zersetzen. Unter dem Mikroskope erwies sich das Salz als völlig einheitlich, aus vierseitigen Prismen, die nur selten Pyramidenflächen auf den Enden hatten, bestehend. Der Auslöschungswinkel war etwa 8° .



Das Chloroplatinat. Die aus theoretischen Mengen der Componenten dargestellte Lösung wurde der fractionirten Krystallisation unterworfen. Die Substanz erwies sich als völlig einheitlich; nur die Krystalle der letzten Fraction waren zu schlecht ausgebildet, um eine sichere Entscheidung über die Homogenität zu erlauben. Das Salz zersetzte sich bei etwa 190° . Die ziemlich leichtlöslichen, sehr schönen Krystalle gehören zum asymmetrischen System. $a:b:c = 1.309:1:1.726$; $\alpha = 62^{\circ} 33'$; $\beta = 83^{\circ} 24'$; $\gamma = 80^{\circ} 42'$; $100:010 = 75^{\circ} 57'$; $100:001 = 77^{\circ} 33'$; $0\bar{1}0:001 = 60^{\circ} 45'$; $001:0\bar{1}1 = 49^{\circ} 37'$; $010:\bar{1}01 = 78^{\circ} 16'$. Oft sind nur die 6 zur Grundform genommenen Seiten ausgebildet. Der Auslöschungswinkel gegen $010:100$ ist etwa $38\frac{1}{2}^{\circ}$.



Aus Tetrahydro- α -thiophensäure und Jodmethyl wird also nur ein Thetin gebildet; Umlagerungsversuche haben nicht gemacht werden können.

Einwirkung von Jodmethyl auf Vinyläthylsulfid.

Vinylbromid und Methylsulfid reagiren nicht mit einander. Vinyläthylsulfid wurde in folgender Weise dargestellt. Ein Mol.-Gew. Natriumäthylmercaptid wurde in der dreifachen Menge Alkohol gelöst und nach dem Zusatz von einem Mol.-Gew. Vinylbromid in einer Druckflasche 2 Stunden im Wasserbade erhitzt. Das erhaltene Sulfid war eine wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp. $90.5-91.5^{\circ}$ (uncorr.), die bei 14° das spec. Gewicht 0.887 hatte. Weil die ganze zugängliche Menge auf Sulfid verarbeitet wurde, kann keine Analyse mitgetheilt werden; die physikalischen Constanten, das Verhalten gegen Jodmethyl und Quecksilberchlorid sowie die Darstellungsweise machen es indess sicher, dass wirklich Vinyläthylsulfid vorlag. Das reactions-träge Vinylbromid reagirt also ebenso wie aromatische Haloide (Bourgeois) gegen Mercaptanmetalle.

Dass die physikalischen Eigenschaften mit den zu erwartenden übereinstimmen, geht aus folgenden Tabellen hervor.

	Siedepunkt	Spec. Gewicht
$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	34.6°	0.731 d_{40}^{20}
$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_3$	85.5°	0.762 (14.5°)
$C_2H_3 \cdot O \cdot C_2H_3$	39°	—
$C_2H_5 \cdot S \cdot C_2H_5$	92°	0.837 d_{40}^{20}
$C_2H_5 \cdot S \cdot C_2H_3$	90.5–91.5° (uncorr.)	0.887 d_{40}^{14}
$C_2H_3 \cdot S \cdot C_2H_3$	101°	0.9125.

Mit alkoholischer Sublimatlösung gab das Sulfid einen dicken, amorphen Niederschlag, der ähnlich wie die Products, die aus Divinylsulfid und Quecksilberchlorid erhalten werden, complicirte Zusammensetzung hat. Eine analysirte Probe enthielt 66.88 pCt. Hg und 12.46 pCt. Cl (Hg : Cl = 1 : 1.05).

Vinyläthylsulfid und Jodmethyl reagiren nicht bei Zimmertemperatur, dagegen bei 50°. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser geschüttelt, wobei eine bedeutende Menge schwarzen Theers ungelöst blieb. Das in Lösung gegangene Jodid wurde in Chloroplatinat verwandelt. Es ergab sich, dass kein Methyläthylvinylsulfid, sondern wahrscheinlich nur Dimethyläthylsulfid vorhanden war. Zwei Fractionen enthielten 32.99 und 32.50 pCt. Pt. Die Formel $[(CH_3)_2(C_2H_5)S]_2PtCl_6$ fordert 33.05 pCt. Pt, die Formel $[(CH_3)(C_2H_5)(C_2H_3)S]_2PtCl_6$ dagegen 31.75 pCt. Die Mutterlauge erhielt nur noch sehr wenig Krystallisirbares.

Upsala. Universitätslaboratorinn.

136. C. Willgerodt und Vincent Allen Howells: Ueber *as*-Jodoso-, Jodo- und Jodonium-Verbindungen aus *m*-Xylol.

(Eingegangen am 20. März.)

Im Jahre 1897 ist zu Heidelberg von Max Dienstbach eine Inaugural-Dissertation erschienen, die denselben Stoff zum Vorwurf hat wie unsere Abhandlung. — Jene, sowie einige andere, zu derselben Zeit im Laboratorium V. Meyer's ausgeführte, analoge Arbeiten sind leider bis jetzt nicht in die Journal-Literatur aufgenommen worden, und so kam es, dass wir erst Kenntniss von derselben erhielten, als wir unsere diesbezüglichen Untersuchungen nahezu beendigt hatten. — Max Dienstbach hat die folgenden 12 neuen Verbindungen gewonnen und in seiner Dissertation beschrieben, wovon wir die ersten 9 ebenfalls dargestellt haben: 1. Jodosometaxylol,

2. essigsäures Jodosometaxylole, 3. Jodometaxylole, 4. Dixylyljodoniumhydroxyd, 5. das Jodid, 6. das Bromid, 7. das Chlorid, 8. das Nitrat, 9. das Pyrochromat vorstehender Base, 10. Phenylxylyljodoniumjodid, 11. das Bromid und 12. das Chlorid dieser gemischten Base: — Da indessen unsere Untersuchungen zum Theil eingehender sind als diejenigen Dienstbach's und da sich unsere Resultate in einigen Fällen mit den seinigen nicht ganz decken, so sollen auch die gedachten 9 Verbindungen in unsere Abhandlung aufgenommen werden.

I. Darstellung des 4-Jod-m-xylole, $C_6H_3(CH_3)_3J(1:3:4)$ ¹⁾.

Zur Darstellung des 4-Jod-m-xylole diente uns technisch reines, essigsäures *as-m*-Xylidin als Ausgangsmaterial, das uns in liberaler Weise von den Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld zur Verfügung gestellt wurde, wofür wir der Firma auch an dieser Stelle unsern besten Dank sagen.

Die Diazotirung des *m*-Xylidins unter Eiskühlung erfolgt glatt bei Anwendung der genau berechneten Menge Natriumnitrit. Bei der darauf folgenden Umsetzung mit Jodkalium findet fast keine Jodabscheidung statt; sie erfolgt am besten bei gewöhnlicher Temperatur. So wurden von uns je 180.6 g essigsäures *m*-Xylidin, gelöst in 1500 ccm Wasser und 200 g concentrirter Schwefelsäure, verarbeitet. Eine solche Lösung wurde diazotirt mit 69 g Natriumnitrit, gelöst in ca. 200 ccm Wasser. Die Jodirung fand schliesslich statt mit einer Lösung von 166 g Jodkalium in ca. 200 ccm Wasser.

Das auf diesem Wege entstandene ölige Jodmetaxylole wurde nicht der zeitraubenden Destillation mit Wasserdampf unterworfen, sondern von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit Aether aufgenommen, mit Natronlauge gewaschen und in der Weise schnell und genügend getrocknet, dass die ätherische Lösung auf ein Filter gegossen wurde, das mit porösen Chlorcalciumstückchen angefüllt war; endlich wurde nach dem Verjagen des Aethers das hinterbleibende Oel über einem Stückchen Natriumhydroxyd fractionirt. Auf die beschriebene Weise wurden 86 pCt. der berechneten Ausbeute erzielt. und man ist so im Stande, in 3—4 Stdn. dieses und ähnliche Jodide darzustellen. — Destillirt man das gewonnene Oel am Schlusse nicht über Aetzalkalien, so gewinnt man ein gelbgefärbtes Jodxylole, das sich mit der Zeit unter Braunfärbung zersetzt, selbst wenn man es im Dunkeln über festem Aetzalkali aufbewahrt. Das reine wasserhelle Product dagegen ist von uns monatelang unzersetzt unter den gleichen Bedingungen aufbewahrt worden.

¹⁾ Koch, Inaug.-Diss. Rostock 1888. Hammerich, diese Berichte 23. 1634. Dienstbach, Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.

II. 4-Jodoso-m-xylolverbindungen.

1. *as-m*-Xylyljodidchlorid, $C_6H_3(CH_3)_2JCl_2$ ¹⁾.

as-m-Xylyljodidchlorid wurde rein und mit 94 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen, wenn das Jodid in ca. der fünffachen Menge Chloroform gelöst, unter Kühlung chlorirt und nach beendeter Reaction die Lösung sofort in das 8—10-fache ihres Volumens Ligroin vom Sdp. 70° eingegossen wurde. Dabei fällt das Jodidchlorid sogleich aus unter Bildung eines Krystallbreies, der abgesaugt, mit Ligroin gewaschen und getrocknet wird. — Beim Titriren der getrockneten Substanz wurden 23,31 pCt. statt 23,42 pCt. Chlor gefunden. Das auf beschriebene Weise erhaltene Jodidchlorid krystallisirt in kurzen, dicken, schwefelgelben Nadelchen; es schmilzt scharf unter Zersetzung bei 91°; es löst sich in warmem Eisessig und krystallisirt daraus ebenfalls in kurzen, dicken Nadelchen. — Wie das Vorstehende, so lassen sich auch Phenyljodidchlorid und die Tolyljodidchloride rein und mit besseren Ausbeuten als früher gewinnen, und es ist nicht zu leugnen, dass die Auffindung dieser Methode einen grossen Fortschritt in der Darstellung der Jodidchloride bedeutet. Wie Chloroform und Ligroin, so können auch je 2 andere, sich vollständig durchdringende Flüssigkeiten, die von Chlor in der Kälte nicht angegriffen werden, zur Darstellung der Jodidchloride angewandt werden, vorausgesetzt, dass die eine sowohl das Jodid als auch das Jodidchlorid leicht, die zweite dagegen das Jodidchlorid nicht oder doch schwer auflöst. — Selbstverständlich kann ein die Jodidchloride schwer lösendes Mittel, wie das Ligroin, auch für sich bei gedachter Darstellung angewandt werden; in einem solchen Falle müssen alsdann die ausfallenden Chloride gut mit dem für das Jodid angewandten Lösungsmittel ausgewaschen werden. Als geeignete mischbare Flüssigkeitspaare für die Darstellung der Jodidchloride kommen ausser Chloroform-Ligroin in Betracht: Eisessig-Aether, Eisessig-Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig-Ligroin und Chloroform-Aether. Für jedes Jodidchlorid muss das passende Paar der Lösungsmittel durch Versuch ermittelt werden.

2. *as*-Jodoso-*m*-xylol, $C_6H_3(CH_3)_2JO$.

Da das Jodoso-*m*-xylol in Wasser ziemlich leicht löslich ist, wurde das Jodidchlorid nicht mit 5-, sondern mit 20-procentiger Natronlauge unter tüchtigem Verreiben umgesetzt. Ganz frisches Jodidchlorid wird schon nach 5—10 Minuten in die Jodosoverbindung verwandelt. Jodidchlorid, das längere Zeit gelegen hat, erfordert zu seiner Umsetzung oft 1—2 Tage. — Dixylyljodiniumchlorid bildet sich

¹⁾ Diese Berichte 27, 590.

auch dann, wenn die Natronlauge mehrere Stunden mit dem entstandenen Jodosoxylol in Berührung bleibt, nur in sehr geringer Menge. Bei Verarbeitung von 60 g des Jodidchlorids wurden nur 0.4 g Jodiniumjodid gewonnen. — Die Eigenschaften des *as*-Jodoso-*m*-xylols weichen von denen der jetzt bekannt gewordenen Jodosoverbindungen nicht ab. — Beim Titriren des getrockneten und mit Aether gereinigten Jodosoxylols wurden 6.48 pCt. statt 6.45 pCt. Sauerstoff gefunden.

3. Essigsäures *as-m*-Jodosoxylol, $C_6H_3(CH_3)_2J(O_2C.CH_3)_2$.

Löst man das *as-m*-Jodosoxylol in wenig heissem Eisessig auf, so krystallisirt beim Erkalten ein grosser Theil des essigsäuren Salzes aus. Aus Chloroform krystallisirt das Acetat in prachtvollen, grossen, weissen, derben Prismen, die bei 128° schmelzen. In Ligroin und Aether ist das Salz unlöslich; in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig dagegen löst es sich leicht auf und fällt aus solchen Lösungen schön krystallisirt aus, wenn man dieselben mit Ligroin oder Aether versetzt. In der Kälte ist das Acetat lange haltbar; in der Wärme dagegen zersetzt es sich allmählich unter Ausscheidung von Essigsäure. Beim Titriren wurden 4.60 pCt. statt 4.57 pCt. Sauerstoff gefunden.

4. Basischschwefelsäures *as-m*-Jodosoxylol, $[C_6H_3(CH_3)_2J(OH)]_2SO_4$.

Diese Verbindung hatte für uns aus dem Grunde ein grosses Interesse, weil sie das erste schwefelsäure Salz einer Jodosobase war, das bis jetzt dargestellt worden ist. — Ueber die Darstellung des schwefelsäuren Salzes ist Folgendes mitzuthellen: Verreibt man ein Jodosoxylol, das schon einige Zeit gelegen hat, in einem Mörser mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure, so ändert die amorphe Base sofort ihr Ansehen; sie wird zunächst gelb und halbflüssig und entwickelt dabei einen intensiven, unangenehmen Geruch, der etwas an Petroleum erinnert. Ausser der schmierigen Masse, die am Boden des Mörsers abgelagert war, hatten sich auch einige Oeltröpfchen gebildet, die auf der Oberfläche der Schwefelsäure schwammen; nach etwa 2 Tagen fingen dieselben an zu krystallisiren, und die gelbe, schmierige Masse am Boden wurde weisser und fester; überdies liess der intensive Geruch nach. Am vierten Tage war die ganze Substanz weiss und stellte nun schöne, kleine Prismen dar. Der Geruch war vollständig verschwunden. — Verarbeitet man frisches, soeben dargestelltes Jodosoxylol in der beschriebenen Weise, so ist die Reaction genau dieselbe, sie ist aber schon nach 6–10 Stdn. beendigt. Schliesslich sei noch mitgetheilt, dass das schwefelsäure Jodosoxylol auch aus dem Acetat entsteht, wenn man dasselbe mit

verdünnter Schwefelsäure verreibt. Die essigsäure Verbindung löst sich bei dieser Bearbeitung allmählich auf, und nach 2–3-tägigem Stehen krystallisirt aus der farblosen, klaren Lösung das beschriebene Sulfat aus. Bei dieser Umetzung tritt kein Farbwechsel ein, und es ist auch nur der Geruch nach Essigsäure zu constatiren. — Verreibt man *as-m*-Xylyljodidchlorid mit Schwefelsäure, so findet keine Umsetzung statt.

Zur vollständigen Reinigung wurde das basisch schwefelsaure *as-m*-Jodosoxylol, von dem die überstehende Schwefelsäure abgegossen war, mit viel absolutem Aether geschüttelt und rasch getrocknet; darauf wurde sofort analysirt. Sechs frisch bereitete Proben des schwefelsauren Salzes wurden titrirt und dabei 4.45 pCt., 4.94 pCt., 4.63 pCt., 5.14 pCt., 4.45 pCt. und 5.31 pCt. Sauerstoff gefunden. Bei den gravimetrischen Schwefelsäurebestimmungen wurden 15.97 pCt., 16.08 pCt. und 15.97 pCt. SO_4 gefunden. Auf die Formel $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{J}\cdot\text{OH}]_2\text{SO}_4$ berechnen sich 5.38 pCt. Sauerstoff und 16.17 pCt. SO_4 .

Das basisch schwefelsaure *as-m*-Jodosoxylol ist sowohl in Wasser als auch in den gewöhnlichen Lösungsmitteln meist schwer löslich. — Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, zeigt es ein eigenthümliches Verhalten: bei 113° fängt es an, zu schrumpfen und wird dabei gelb und halbflüssig. Wird alsdann die Temperatur auf $113\text{--}115^\circ$ 1 Minute belassen, so fängt die gelbe, schmierige Masse an, sich unter Gasentwicklung zu zersetzen und bald darnach explodirt sie ohne Geräusch unter Zurücklassung eines dunkelbraunen Oeles.

5. Basischsalpetersaures *as-m*-Jodosoxylol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{J}(\text{OH})(\text{NO}_2)$.

Uebergiesst man das *as-m*-Jodosoxylol in einem Mörser mit verdünnter Salpetersäure und verreibt es alsdann, so wird es gelb und wachsartig, ohne dabei einen Geruch zu entwickeln. Nach etwa 15-minutenlangem Verreiben wird die gelbe Masse so spröde, dass sie sich pulvern lässt. Sobald dieser Zustand eingetreten ist, giesse man die überstehende Säure, die nichts in Lösung enthält, ab, presse das gelbe Nitrat rasch zwischen Fliesspapier und schüttele es darauf mit viel Aether. Auf diese Weise erhält man das Nitrat schnell rein und trocken. Es muss dasselbe nach gedachter Darstellung sofort analysirt werden, weil es sich beim Aufbewahren zersetzt.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{NJ}$. Ber. O 5.15, N 4.52.

Gef. » 5.14, » 4.72.

Analog wie beim Sulfat erhält man das Nitrat auch beim Zerreiben des Acetats mit verdünnter Salpetersäure; ein basisches Chlorid konnte auf diesem Wege aber nicht dargestellt werden.

In Bezug auf die Eigenschaften des salpetersauren Jodosoxylols sei noch erwähnt, dass dasselbe ein mattgelbes, amorphes Pulver bildet, das sich bei 118° unter Gasentwicklung zersetzt.

III. *as-m-Jodosoxylol*, $C_6H_3(CH_3)_2JO_2$.

Diese Verbindung wurde in der Weise gewonnen, dass das Jodosoxylol mit Wasser gekocht wurde; sie ist in vielem heissem Wasser löslich und fällt aus demselben beim Erkalten amorph aus. Eisessig löst die Jodoverbindung leicht auf; sie wird aus demselben mikrokristallinisch gewonnen. Ihr Explosionspunkt liegt bei 195°. Beim Titrieren wurden 12.11 statt 12.13 pCt. Sauerstoff gefunden.

IV. *Di-as-m-xylyljodiniumhydroxyd und dessen Salze*.

1. *Di-as-m-xylyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_3(CH_3)_2)J.OH$.

Die stark alkalisch reagirende Base ist nur in wässriger Lösung bekannt; sie wurde dargestellt aus dem Jodiniumjodid mit feuchtem Silberoxyd. Behandelt man äquimolekulare Mengen von Jodoso- und Jodo-Xylol mit Wasser und Silberoxyd, so scheint sich nur das jodsaure Salz der Base zu bilden; denn leitet man in die vom Silberoxyd abfiltrirte Lösung schweflige Säure ein, so fällt Jodiniumjodid aus, in dessen Filtrat durch Jodkalium kein Niederschlag mehr hervorgerufen wird.

Die halogenwasserstoffsäuren Salze des *as-m-Xylyljodiniumhydroxyds* erhält man in der Weise, dass man seine Lösung mit gelösten chlor-, brom- und jodwasserstoffsäuren Salzen versetzt.

2. *Di-as-m-xylyljodiniumchlorid*, $[C_6H_3(CH_3)_2]_2JCl$,

krystallisirt in kleinen, weissen Rhomben, die in Wasser leicht löslich sind und bei 169° schmelzen. — Gefunden: 9.63 pCt. statt 9.53 pCt. Chlor.

3. *Di-as-m-xylyljodiniumbromid*, $[C_6H_3(CH_3)_2]_2JBr$,

wird aus heisser, concentrirter Lösung beim Erkalten in weissen, dicken Nadeln erhalten, die bei 170° schmelzen. Gefunden: 19.14 pCt. statt 19.18 pCt. Brom.

4. *Di-as-m-xylyljodiniumjodid*, $[C_6H_3(CH_3)_2]_2J.J$,

krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, weissen Blättchen, die bei 148° unter Zersetzung schmelzen. Bei der Bestimmung des Gesammtjodes wurden 54.55 pCt. statt 54.71 pCt. Jod, bei der Bestimmung des Jodes der Jodwasserstoffsäure mit salpetersaurem Silber dagegen 27.42 statt 27.35 pCt. Jod gefunden.

5. Di-*as-m*-xylyljodiniumnitrat, $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2]\text{J} \cdot \text{NO}_3$,
fällt weiss und amorph aus, wenn man die ziemlich concentrirte
Lösung der Base mit Salpetersäure versetzt. Aus heissem Wasser
umkrystallisirt, bildet dasselbe grosse, dünne Blätter, die sich zu zier-
lichen, symmetrischen Complexen ordnen. Der Schmelz- und Zer-
setzungs-Punkt des Salzes liegt bei 161° .

6. Di-*as-m*-xylyljodiniumpyrochromat,
 $[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)\text{J}]_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$,
scheidet sich bei der Vereinigung der Lösung der Base mit der von
Kaliumdichromat als orangefarbige, amorphe Masse aus. Der Ex-
plosionspunkt dieses Salzes liegt bei 145° .

Gefunden: 12.00 pCt. statt 11.71 pCt. Cr.

V. *Monojod-di-as-m-xylyljodiniumhydroxyd und dessen Salze.*

1. Monojod-di-*as-m*-xylyljodiniumhydroxyd,
 $[(\text{J}\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2)(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)]\text{J} \cdot \text{OH}$.

Auch diese Base wurde dargestellt nach der V. Meyer-
C. Hartmann'schen Methode¹⁾ und zwar in diesem Falle durch
Lösen unserer Jodosoverbindung in concentrirter Schwefelsäure unter
Kühlung und darauf folgendes Verdünnen mit Eis. Die von der in
kleinen Mengen gebildeten Schmiere abgegossene, hellgelbe, klare
Flüssigkeit ist eine verdünnte Lösung des schwefelsauren Salzes der
Base; letztere wird daraus in der Weise gewonnen, dass man mit
Jodkalium das Jodiniumjodid ausfällt und dieses mit feuchtem Silber-
oxyd umsetzt. — Die wässrige Lösung der Base reagirt stark al-
kalisch. Die Salze dieses Jodiniumhydroxydes sind schwer löslich;
zur Darstellung derselben ist es nicht nöthig, die freie Base darzu-
stellen; man erhält die Salze auch sofort aus der Sulfatlösung durch
Zusatz von Auflösungen entsprechender anorganischer Salze.

2. Monojod-di-*as-m*-xylyljodiniumchlorid,
 $[(\text{J}\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2)(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)]\text{J} \cdot \text{Cl}$,

fällt mit Chlornatriumlösung aus der Lösung des Sulfats weiss und
amorph aus. In Alkohol löst sich das Salz und wird, wenn Aether
zu der Lösung gesetzt wird, ausgefällt. Das Chlorid schmilzt bei
 $127-128^\circ$ zu einer farblosen Flüssigkeit, die sofort wieder fest wird
unter Bildung eines weissen Körpers. Bei weiterem Erhitzen zersetzt
sich letzterer ohne zu schmelzen.

3. Monojod-di-*as-m*-xylyljodiniumbromid,
 $[(\text{J}\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2)(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)]\text{J} \cdot \text{Br}$.

Trägt man in die ursprüngliche Sulfatlösung eine wässrige
Lösung von Bromnatrium ein, so fällt auch in diesem Falle ein

¹⁾ Diese Berichte 27, 426.

weisses, amorphes Pulver aus, das sich leicht in Alkohol löst und darauf durch Zusatz von Aether wieder ausfällen lässt. Der Schmelzpunkt des Bromids liegt bei 119°.

Gefunden: 14.67 statt 14.73 pCt. Br.

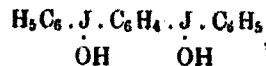
4. Monojod-di-*as-m*-xylyljodiniumjodid.



ist dadurch krystallisirt erhalten worden, dass eine heisse Lösung des Sulfats mit einer heissen Jodkaliumlösung versetzt wurde. Der Versuch gelingt jedoch nicht immer; die Hauptmenge des Jodids fällt dabei amorph aus und ein Theil desselben wird durch die Hitze zersetzt. Das Jodiniumjodid krystallisirt in weissen Blättchen, die am Lichte rasch gelb werden; es löst sich leicht in Chloroform, sonst aber in keinem anderen Lösungsmittel, soweit wir dies versucht haben. — Die Löslichkeit des Jodjodiniumjodids in Chloroform brachte uns auf den Gedanken, eine neue Klasse von Basen mit ihren Salzen und sonstigen Derivaten zu schaffen, nämlich die »Jodoso-Jodiniumbasen«. Wir haben mit unserer Arbeit bereits begonnen; indem wir Chlor in eine Chloroformlösung des Monojod-di-*as-m*-xylyljodiniumjodids einleiteten, wurde dieselbe zunächst trüb und beim weiteren Chloriren fiel ein schmieriges, blassgelbes Product aus, das stark an den Wandungen des Gefässes haftete. Nach dem Abgiessen des Chloroforms, das nichts mehr in Lösung enthielt, wurde der halbflüssige, gelbe Körper mit Ligroin geschüttelt, wobei er etwas fester und farbloser wurde. Die so erlangte Substanz macht aus Jodkalium Jod frei und beim Kochen mit Alkohol wird, wie mit allen Jodidchloriden, Aldehyd gebildet; verreibt man sie mit Natronlauge, so nimmt sie sofort den charakteristischen Jodosogeruch an und die bei dieser Behandlung gebildeten weissen, amorphen Flocken machen aus Jodkaliumlösung Jod frei.

Nähere Untersuchungen auf diesem von uns erschlossenen Felde behält sich der Eine von uns vor. Wie das erwähnte Jodjodiniumjodid, so sollen ganz besonders die Jodjodiniumchloride in irgend einem Lösungsmittel mit Chlor behandelt werden, um die Processe dadurch zu vereinfachen. Der Anfang soll gemacht werden mit dem Jodphenylphenyljodiniumchlorid. — Mit der Gewinnung der Jodosojodiniumverbindungen ist gleichzeitig auch der Weg zur Darstellung der zweisäurigen Dijodiniumbasen und ihrer Salze gebahnt, denn man hat nur nöthig, Jodosojodiniumbasen mit Jodverbindungen und feuchtem Silberoxyd zu verreiben oder die Jodidchloridjodiniumchloride in Gegenwart von Wasser und aromatischen Quecksilberverbindungen zu schütteln oder zu verrühren, um zu dem gewünschten Ziele zu gelangen. So würde z. B. bei der Bearbeitung von Mono-

jodoso-di-phenyljodiniumhydroxyd mit Jodobenzol und feuchtem Silberoxyd Phenylen-diphenyl-di-jodiniumhydroxyd,



entstehen müssen.

5. Monojod-di-*as-m*-xylyljodiniumpyrochromat,
 $[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{J}]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Dieses feurig-orangegelbe Salz fällt sofort aus, wenn man in die Sulfatlösung eine Lösung von Kaliumbichromat eintröpfelt; es ist in keinem Lösungsmittel löslich. Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, explodirt es nur mit schwachem Geräusch bei 109°.

Gefunden: 9.34 statt 9.13 pCt. Cr.

VI. *as-m*-Xylyl-*p*-tolyljodiniumhydroxyd und dessen Salze.

1. *as-m*-Xylyl-*p*-tolyljodiniumhydroxyd,
 $[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)]\text{J} \cdot \text{OH}$,

lässt sich auf dem gewöhnlichen Wege darstellen; es ist nur in wässriger Lösung bekannt und reagirt stark alkalisch.

2. Das salzsaure Salz

ist in Wasser äusserst leicht löslich; beim Eindampfen der wässrigen Lösung krystallisirt es in weissen Nadelchen aus.

3. Das Quecksilberdoppelsalz,
 $[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)\text{JCl}]_2\text{HgCl}_2$,

ist unlöslich in Wasser; es fällt sofort weiss und amorph aus, wenn man eine salzsaure Lösung des salzsauren Salzes mit einer Mercurichloridlösung versetzt.

Gefunden: 21.02 statt 20.27 pCt. Hg.

4. Das Bromid

krystallisirt aus heissem Wasser in kurzen, feinen, weissen Nadelchen, die sich dabei in Form von Rosetten ordnen; es ist ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich und schmilzt bei 179°.

Gefunden: 19.73 statt 19.85 pCt. Br.

5. *as-m*-Xylyl-*p*-tolyljodiniumjodid,
 $[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)]\text{J} \cdot \text{J}$,

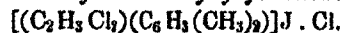
stellt, wenn es aus Wasser umkrystallisirt ist, feine weisse Nadeln dar. die bei 165° schmelzen; es wird dadurch gewonnen, dass man die Lösung mit Jodkalium versetzt.

An Gesamtjod wurden 56.75 pCt. statt 56.41 pCt. gefunden; bei der Bestimmung des Jodes der Jodwasserstoffsäure wurden 28.39 pCt. statt 28.2 pCt. Jod erhalten.

6. *as-m*-Xylyl-*p*-tolyljodiniumpyrochromat,

entsteht als orangefarbiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag beim Zusammentreffen der Lösung der Base mit einer Kaliumbichromatlösung.

Gefunden: 12.24 statt 12.09 pCt. Cr.

VII. Salze des Dichloräthyl-*as-m*-xylyljodiniumhydroxyds.1. Dichloräthyl-*as-m*-xylyljodiniumchlorid,

Diese fettaromatische Jodiniumverbindung wurde nach dem Verfahren von Willgerodt¹⁾ dargestellt, indem *as-m*-Xylyljodidchlorid 48 Stunden mit Acetylsilbersilberchlorid und Wasser gerührt wurde. Nachdem von dem festen Rückstande abfiltrirt ist, darf man die Lösung auf dem Wasserbade eindampfen. Nach gehöriger Concentration scheidet sich das salzsaure Salz in kurzen, derben, weissen Nadeln aus, die bei 171° schmelzen. — Die erhaltenen Krystalle zeigen die Eigenthümlichkeit, sich — selbst in heissem Wasser — schwer wieder aufzulösen. Aus Eisessig dagegen erhält man wiederum glänzende, weisse Nadeln, die denselben Schmelzpunkt haben.

Bei einer Analyse nach Carius wurden:

Gef. Cl 29.56, J 34.56.

Ber. » 29.12, » 34.73.

Bei der Bestimmung der Salzsäure des Salzes wurden 9.92 pCt. Chlor gefunden und 9.71 pCt. berechnet.

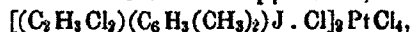
2. Das Bromid, $[(C_2H_5Cl_2)(C_6H_3(CH_3)_2)J].Br$,

fällt beim Versetzen der Chloridlösung mit Bromkalium in feinen, weissen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 160° liegt. Bei der Bestimmung der Bromwasserstoffsäure wurden 19.32 pCt. statt 19.51 pCt. Brom gefunden.

3. Das Jodid, $[(C_2H_5Cl_2)(C_6H_3(CH_3)_2)J].J$,

wird ebenfalls aus der Chloridlösung gewonnen und zwar durch Zugabe von Jodkaliumlösung; es scheidet sich gelb aus, aber durch Schütteln mit schwefliger Säure erhält man es weiss. Der Schmelzpunkt des Jodides liegt bei 95°. Bei der Bestimmung des Jodes der Jodwasserstoffsäure wurden 27.95 pCt. statt 27.78 pCt. Jod gefunden.

4. Das Platindoppelsalz,



wird mit Hilfe einer Platinchloridlösung dargestellt, die man mit derjenigen des salzsauren Salzes vereinigt. Ein Ueberschuss von Platin-

¹⁾ Diese Berichte 28, 2107.

chlorid ist zu vermeiden, weil sich sonst das Doppelsalz, das ausgefallen ist, wieder auflöst¹⁾. Der Zersetzungspunkt dieser Verbindung liegt bei 139°.

Bei der Platinbestimmung des Salzes wurden 17.13 pCt. statt 16.98 pCt. Platin gefunden.

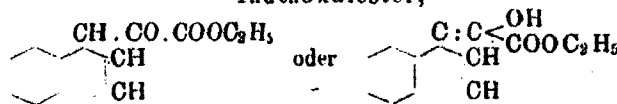
Freiburg i. B., den 19. März 1900.

137. Johannes Thiele: Ueber Condensationsproducte des Indens und Fluorens.

(Eingegangen am 22. März.)

Vor Kurzem theilte ich mit²⁾, dass das Cyclopentadien zu allerlei Condensationen äusserst geneigt sei, und deutete an, dass das Inden, welches schon Marckwald in dieser Richtung untersucht hatte³⁾, und das Fluoren zu ähnlichen Reactionen befähigt seien. Da Hr. W. Wislicenus⁴⁾ mir schreibt, dass er ebenfalls Condensationsversuche mit beiden Kohlenwasserstoffen angestellt habe, bin ich veranlasst, einiges Nähere über meine Versuche in dieser Richtung anzugeben. Speciell die Versuche mit Fluoren sind von Hrn. Franz Henle ausgeführt. Er wird mit dem Fluorenoxalester nach einer Uebereinkunft mit Hrn. Wislicenus nicht weiter arbeiten, während Letzterer die Condensationen mit Aldehyden und Ketonen, sowie den Indenoxalester nicht weiter verfolgen wird.

Indenoxalester,



Zu einer Auflösung von 1 g Natrium in 20 cem absolutem Alkohol setzt man 5 g Inden (käufliches, Cumaron enthaltendes Präparat von etwa 90 pCt.) und 6 g Oxalester. Nach einer Viertelstunde giesst man die gelbe Flüssigkeit, die sich etwas erwärmt hat, in Wasser, äthert Cumaron und sonstige Verunreinigungen aus, entfernt den im Wasser gelösten Aether mit der Luftpumpe und fällt den Indenoxalester mit Säure als orangegelbes Pulver, welches bald gut filtrirbar wird, aus. Ausbeute 5.2—6 g vom Schmp. 82°. Man löst in Ligroin, filtrirt warm von einer geringen Trübung und lässt erkalten. Nadelige,

¹⁾ Diese Berichte 28, 2112.

²⁾ Diese Berichte 33, 666. Auf Zeile 9 von oben muss es heissen Aethylenbindung statt Methylen-

³⁾ Diese Berichte 28, 1501. ⁴⁾ Vgl. diese Berichte 33, 771. D. Red.

orangerothe Aggregate vom constanten Schmp. 85°, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln ausser Petroläther, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Soda. Die alkoholische Lösung reagirt auf Lakmus deutlich sauer.

0.1811 g Sbst.: 0.4802 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₃. Ber. C 72.22, H 5.56.
Gef. » 72.31, » 5.59.

Indenoxalester verschmiert ziemlich leicht theilweise beim Eindampfen seiner Lösungen. Mit Diazobenzolsulfosäure kuppelt er sowohl in verdünnt schwefelsaurer, wie in alkalischer Lösung mit intensiv orange bis rother Färbung. Aetznatron entfärbt die gelbe, alkalische Lösung allmählich fast vollständig, Säuren fallen dann eine orangerothe Säure, wohl die freie Indenoxalsäure.

Inden condensirt sich unter der Einwirkung von Aethylat auch leicht mit Ameisensäureester. Das orangerothe, alkalilösliche und mit Diazobenzolsulfosäure kuppelnde Reactionsproduct bedarf noch näherer Untersuchung. Wahrscheinlich liegt hier das Formylinden vor.

Durch Condensation von Inden mit Benzaldehyd erhielt Marckwald ein gelbes Additionsproduct vom Schmp. 135°. In den Mutterlaugen findet sich nach meinen Versuchen noch eine andere Verbindung, die in orangerothen, grossen Warzen vom Schmp. 87° krystallisirt, wahrscheinlich Benzylideninden.

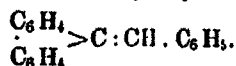
Fluorenoxalester.

Ueber denselben sei mit Rücksicht auf die Abmachung mit Hrn. Wislicenus nur ganz kurz berichtet. Derselbe entsteht in guter Ausbeute (120 pCt. vom angewandten Fluoren) durch Kochen äquivalenter Mengen Fluoren, Oxalester und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung.

Zur Analyse wurde er aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt.

C₁₇H₁₄O₃. Ber. C 76.69, H 5.26.
Gef. » 76.67, » 5.34.

Benzalfluoren (Phenylidiphenyläthen),



Man löst in 50 g absolutem Alkohol 1 g Natrium und dann 5 g Fluoren und setzt 3 g Benzaldehyd und soviel absoluten Alkohol hinzu, dass sich beim Erkalten kein Fluoren ausscheidet. Nach einer Woche ist ein grosser Theil des Benzalfluorens in grossen Krystallen abgeschieden, die noch sehr unscharf schmelzen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man glänzende, fast weisse

Blättchen vom Schmp. 76°, die in Lösung oder geschmolzen, wie das um ein Phenyl reichere Diphenyl-diphenylenäthen¹⁾, deutlich gelb sind. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

0.1287 g Sbst.: 0.4290 g CO₂, 0.0622 g H₂O.

C₂₀H₁₄. Ber. C 94.49, H 5.51.

Gef. » 94.58, » 5.59.

138. C. Willgerodt: Ueber die Darstellung von Jodoso- und Jodo-Verbindungen.

(Eingegangen am 16. März.)

In neuester Zeit ist es Eug. Bamberger und Ad. Hill²⁾ gelungen, aromatische Jodverbindungen mit Hilfe des Caro'schen Oxydationsmittels direct zu Jodoverbindungen zu oxydiren. Es ist dies unzweifelhaft eine anerkennungswerthe, hochinteressante Errungenschaft auf dem Gebiete der Jodochemie. — Wenn indessen die genannten Autoren auf S. 534 dieser Berichte behaupten: »Bisher ist das Jodobenzol bekanntlich nach Willgerodt's Vorschrift aus Jodosobenzol hergestellt worden, welches, für sich oder mit Wasser erhitzt, in Jod- und Jodo-Benzol zerfällt«, so muss ich diese Mittheilung dahin erweitern, dass ich bereits im Jahre 1896³⁾ eine Abhandlung, betitelt: »Rationelle Darstellungsweisen von Jodoverbindungen«, veröffentlicht habe, in der ich nachweise, dass sich Jodoverbindungen in ausgezeichneter Weise mit guter Ausbeute aus Jodiden, Jodidchloriden und Jodosoverbindungen auf anderen Wegen gewinnen lassen.

Auf S. 1570 meiner Schrift heisst es z. B. unter b2: »Wird Phenyljodidchlorid mit einer wässrigen Chlorkalklösung behandelt, so geht es ebenfalls quantitativ in Jodobenzol über.«

Muss man der Arbeit von Bamberger-Hill volle Originalität zuschreiben, so kann das von derjenigen, die Hr. Giovanni Ortoleva im Giornale della Società di Scienze Naturali ed Economiche, Vol. XXIII, 1, herausgegeben hat, und die er betitelt: »Sopra un nuovo modo di preparazione dei Jodoso-*e*-Jodilderivati«, gerade nicht behauptet werden. G. Ortoleva's neue Darstellungsweise der Jodoso- und Jodo-Verbindungen ist als eine Variation der meinen zu betrachten; derselbe ersetzt nur die von mir angewandten, anorganischen Basen und Carbonate durch das Pyridin. — Werden Jodidchloride mit

¹⁾ Klinger und Lonnes, diese Berichte 29, 739, 2152.

²⁾ Diese Berichte 33, 533.

³⁾ Diese Berichte 29, 1567.

Wasser allein behandelt, so wird der Umsetzung durch die sich bildende Salzsäure eine Grenze gesetzt¹⁾.

Da aus der vorläufigen Mittheilung des Hrn. Ortoleva hervorgeht, dass er sich noch weiter mit der Darstellung von Jodoso- und Jodo-Verbindungen zu beschäftigen gedenkt, so unterlasse ich es nicht, mitzutheilen: 1. Dass ich schon vor längerer Zeit durch Vereinigung von berechneten Mengen von Jodidchloriden mit Pyridin- und Chinolin-Basen schöne, krystallinische Verbindungen erhalten habe; versetzt man dieselben mit Alkalien, so werden die Basen Pyridin, Chinolin u. s. w. sofort in Freiheit gesetzt, und es ist aus diesem Grunde kaum zweifelhaft, dass in den von mir erzeugten Producten Additionsverbindungen der Pyridin- und Chinolin-Basen mit den Jodidchloriden vorliegen. Die nähere Untersuchung derselben behalte ich mir vor.

2. Dass ich in den letzten Jahren in Gemeinschaft mit meinen Schülern eine grosse Anzahl von Jodoso- und Jodo-Verbindungen dargestellt habe, worüber in unseren Zeitschriften noch nicht berichtet ist. Man lese darüber die bereits gedruckten Dissertationen nach; über die anderen, noch nicht im Druck erschienenen Arbeiten hier zu berichten, würde zu weit führen. Ich will jedoch nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass von uns auch Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amyl-Jodbenzole dargestellt und bearbeitet worden sind. — In Gemeinschaft mit dem Hrn. Arnold²⁾ ist es mir gelungen, die noch fehlenden oder doch noch nicht genauer bekannten Tri-, Tetra-, Penta- und Hexa-Jodbenzole darzustellen, die sämmtlich, ebenso wie die Dijodbenzole, auf Jodoso- und Jodo-Verbindungen bearbeitet werden sollen und zum Theil schon bearbeitet worden sind.

Freiburg i. B., den 15. März.

139. P. Petrenko-Kritschenko und P. Kasanezky:
Zur Kenntniss der Ketoxime.

(Eingeg. am 21. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Vor Kurzem hat der Eine von uns constatirt³⁾, dass die Oxime der Tetrahydropyryonverbindungen sich durch die Fähigkeit auszeichnen, bei der Krystallisation viele organische Substanzen aufzunehmen. Zweck dieser Mittheilung ist, die Frage zu entscheiden, in wie weit die Fähigkeit, Doppel-Verbindungen einzugehen, auch den anderen Ketoximen gemein ist. Die Analyse der im Weiteren zu beschreibenden

¹⁾ Diese Berichte 26, 357.

²⁾ Dissertation, Freiburg i. B. 1900.

³⁾ Diese Berichte 32, 1744.

Doppel-Verbindungen wurde durch Trocknen bei 100° ausgeführt; wo diese Methode wegen der Flüchtigkeit der Oxime nicht anwendbar war, nahmen wir unsere Zuflucht zur Stickstoffbestimmung. Die Doppel-Verbindungen der Oxime mit hoch siedenden organischen Substanzen schmelzen niedriger, als die entsprechenden Oxime; die Verbindungen jedoch mit niedrig siedenden organischen Lösungsmitteln haben, Dank ihrer raschen Verwitterung, die Schmelzpunkte der entsprechenden Oxime. Wir theilen hier die gefundenen Schmelzpunkte nicht mit, weil die Mehrzahl derselben von der Art des Erwärmens abhängt und nichts Charakteristisches an sich hat.

Die Doppel-Verbindungen des β -Benzildioxims.

V. Meyer und Auwers¹⁾ fanden, dass dieses Oxim bei der Krystallisation ein Molekül Alkohol aufnimmt. Die Krystallisationsversuche aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln bewiesen uns, dass die Aufnahmefähigkeit bedeutend grösser ist, als V. Meyer und Auwers glaubten.

Doppel-Verbindung mit Aethylenglykol, $C_{14}H_{12}N_2O_2 + 1\frac{1}{2}C_2H_6O$.
Ber. $C_2H_6O_2$ 27.9. Gef. $C_2H_6O_2$ 27.8.

Doppel-Verbindung mit Glycerin, $C_{14}H_{12}N_2O_2 + \frac{1}{2}C_3H_8O_3$.
Ber. $C_3H_8O_3$ 16.0. Gef. $C_3H_8O_3$ 16.8.

Doppel-Verbindung mit Benzol, $C_{14}H_{12}N_2O_2 + C_6H_6$.
Ber. C_6H_6 24.5. Gef. C_6H_6 24.5.

Doppel-Verbindung mit Essigsäure, $C_{14}H_{12}N_2O_2 + 1\frac{1}{2}C_2H_4O_2$.
Ber. $C_2H_4O_2$ 27.2. Gef. $C_2H_4O_2$ 27.2.

Doppel-Verbindung mit Anilin, $C_{14}H_{12}N_2O_2 + 2C_6H_7N$; die Analyse ergab schwankende Zahlen, die höchste der gefundenen Zahlen entspricht der obigen Formel.

Ber. C_6H_7N 43.6. Gef. C_6H_7N 43.0.

Doppel-Verbindung mit Pyridin, $C_{14}H_{12}N_2O_2 + 2C_5H_5N$; die Analyse ergab schwankende Zahlen, die höchste der gefundenen Zahlen stimmt nicht ganz gut mit der obigen Formel.

Ber. C_5H_5N 39.7. Gef. C_5H_5N 41.0.

Doppel-Verbindung mit Aceton, $C_{14}H_{12}N_2O_2 + C_3H_6O$.
Ber. C_3H_6O 19.4. Gef. C_3H_6O 20.7.

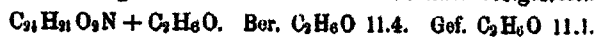
Die Doppel-Verbindungen des Oxims vom Ketoxy-triphenyltetrahydrobenzol.

A. Smith²⁾, der zuerst diese Verbindung gefunden hat, ist die Fähigkeit des Oxims, Doppel-Verbindungen zu geben, vollständig entgangen. Smith hatte sogar schon eine Doppel-Verbindung mit

¹⁾ Diese Berichte 22, 712.

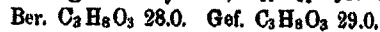
²⁾ Diese Berichte 26, 67.

Alkohol in der Hand, hielt sie aber für reines Oxim. Die Analyse Smith's nähert sich mehr der Zusammensetzung einer Doppel-Verbindung, als der des reinen Oxims; er fand 3.5 pCt. Stickstoff, für das reine Oxim ist der Theorie nach erforderlich 3.9 pCt. Stickstoff, für die Doppel-Verbindung 3.5 pCt. Stickstoff. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde definitiv durch Trocknen festgestellt.

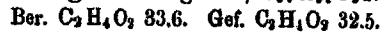


Ausserdem haben wir folgende Verbindungen erhalten:

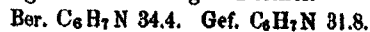
Doppel-Verbindung mit Glycerin, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} + 1\frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$.



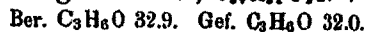
Doppel-Verbindung mit Essigsäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} + 3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.



Doppel-Verbindung mit Anilin, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} + 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$; die Analyse ergab schwankende Zahlen, die höchste der gefundenen Zahlen stimmt nicht ganz gut mit der obigen Formel.



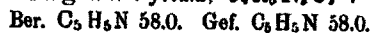
Doppel-Verbindung mit Aceton, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} + 3\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.



Doppel-Verbindungen des Diacetyldioxims.

Dieses Oxim besitzt ebenfalls directe Additionsfähigkeit. Da Dank der Flüchtigkeit des Oxims die zuverlässigste Analyse — das Trocknen — nur bei Doppel-Verbindungen mit niedrig siedenden Substanzen möglich ist, so haben wir uns auf zwei Beispiele beschränkt.

Doppel-Verbindung mit Pyridin, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.



Doppel-Verbindung mit Aethylen-Glykol, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$.



Die Mannigfaltigkeit der erhaltenen Thatsachen gestattet die Annahme, dass die Fähigkeit der Bildung von Doppel-Verbindungen nicht nur den hydropyronischen und den jetzt erforschten Oximen eigen ist, sondern in der Gruppe der Ketoxime eine oft auftretende Erscheinung ist.

Odessa, Universität.

140. C. Harries: Ueber Citronellalacetal.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium.]

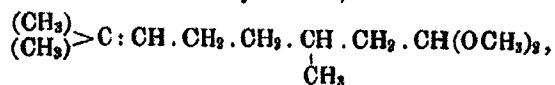
(Eingegangen am 20. März.)

Citronellal lässt sich sowohl nach der von E. Fischer¹⁾, wie nach der von L. Claisen²⁾ angegebenen Methode acetalisiren; für den leicht veränderlichen Aldehyd ist indessen letzterer der Vorzug zu geben.

I. Aus 8 g Citronellal, nach Tiemann³⁾ über die Natriumbisulfid-Verbindung gereinigt, wurden bei achttägigem Stehen mit einprocentiger methylalkoholischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur, 5.8 g Dimethylacetal oder 56 pCt. der Theorie vom Sdp. 108—112° unter 12—13 mm Druck erhalten.

II. 26 g reines Citronellal lieferten nach achttägigem Stehen mit salzsaurem Formimidoäther 27.5 g Dimethylacetal vom Sdp. 108—112° unter 12—13 mm Druck, d. i. 81 pCt. der Theorie.

Das Citronellaldimethylacetal,



siedet nach zweimaliger Fractionirung bei 110—112° unter 12—13 mm Druck als wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwach aromatischem, wenig mehr an Citronellal erinnernden Geruch und dem spec. Gewicht 0.885 bei 11.5°. Es entfärbt Brom in Schwefelkohlenstoff sofort und addirt Bromwasserstoff.

0.1976 g des unter 12—13 mm Druck bei 110—112° siedenden Oeles gaben 0.2104 g H₂O und 0.5183 g CO₂.

C₁₃H₂₁O₂. Ber. C 72.00, H 12.00.

Gef. » 71.54, » 11.83.

Das Citronellaldiäthylacetal ist auch dargestellt worden. Ebenso wurde die Acetalisirung des Citrals selbst untersucht. Ueber diesen Gegenstand, wie über die Umwandlungsproducte des Citronellaldimethylacetals, wird später berichtet werden.

Hrn. Dr. Friedrich Kaiser spreche ich für seine geschickte Unterstützung verbindlichsten Dank aus.

¹⁾ Diese Berichte 31, 545, 1989.²⁾ Diese Berichte 31, 1010.³⁾ Diese Berichte 31, 3306.

141. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber die
Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone.

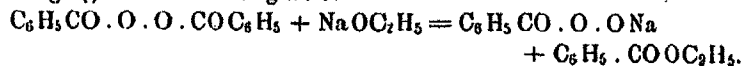
[Dritte¹⁾, vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium
der Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 17. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

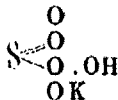
In den beiden früheren Mittheilungen haben wir die Einwirkung
des Caro'schen Reagens auf Ketone beschrieben und lassen nun
einige nähere Angaben über die dabei entstehenden Körper folgen,
denen wir eine Bemerkung über die Constitution des Caro'schen
Reagens vorausschicken.

Ueber die Natur des Caro'schen Reagens.

Löst man Benzoylsuperoxyd in Aether und fügt die Lösung
von der einem Atom entsprechenden Menge Natrium in Alkohol dazu,
so scheidet sich ein weisser, pulvriger Niederschlag einer Natrium-
verbindung ab, während der Aethylester der Benzoësäure in Lösung
bleibt. Diese Natriumverbindung verhält sich wie das Natriumsalz
einer äusserst schwachen Säure, welche schon durch Kohlensäure als
Kryallpulver aus der wässrigen Lösung abgeschieden wird. Der
Vorgang ist offenbar folgender:



Dieses bisher unbekante Monobenzoylwasserstoffsuper-
oxyd scheidet aus Jodkaliumlösung momentan schwarzes Jod aus
und giebt mit Anilinwasser krystallisirendes Nitrosobenzol, verhält
sich daher genau wie das Caro'sche Reagens. Das Acetylsuper-
oxyd zeigt ein ähnliches Verhalten. Die von uns in der zweiten
Mittheilung gemachte Annahme, dass das Caro'sche Reagens eine den
Bleikammerkrystallen analoge Zusammensetzung besitzt und der Formel



entspricht, erhält hierdurch eine experimentelle Bestätigung.

Genauere Angaben über die Eigenschaften des Benzoylwasser-
stoffsuperoxydes werden wir demnächst machen.

Aceton.

Wolffenstein²⁾ hat durch längere Einwirkung von Aceton auf
concentrirtes Wasserstoffsuperoxyd ein Acetonsuperoxyd vom Schmp.
117° dargestellt; wir haben nach der ersten Mittheilung ein bei 132—133°
schmelzendes Superoxyd durch Einwirkung des Caro'schen Reagens

¹⁾ Die zwei ersten Mittheilungen: Diese Berichte 32, 3625; 33, 124.

²⁾ Diese Berichte 28, 2265.

auf Aceton erhalten. Diese letztere Reaction erfolgt augenblicklich, man kann aber auch das Wolfenstein'sche Superoxyd augenblicklich erhalten, wenn man zu einer Mischung von ungefähr gleichen Gewichten ca. 50-procentigem Wasserstoffsuperoxyd und Aceton unter guter Kühlung concentrirte Salzsäure zufügt. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei von Krystallen, welche in centimetergrossen, flachen Rhomboëdern krystallisiren, die vermuthlich Krystallalkohol enthalten, da sie an der Luft verwittern. Zur Befreiung davon wurden sie mit Wasserdampf destillirt und zeigten dann den Schmp. 90—94°. Wendet man anstatt Salzsäure Schwefelsäuremonohydrat (Schwefelsäure mit einem Molekül Wasser versetzt) an, so erstarrt die Flüssigkeit ebenfalls zu einem Brei von Krystallen, die grösstentheils unscharf bei 90° schmelzen, während erst bei 105° die letzten Krystallpartikelchen verschwinden. Es entsteht hierbei also wahrscheinlich ein Gemisch von Wolfenstein's und von unserem Acetonsuperoxyd.

Das mit dem Caro'schen Reagens dargestellte, bei 132—133° schmelzende Superoxyd gab bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode Resultate, welche zeigen, dass es dimolekular ist. Um zu sehen, ob das mit Salzsäure dargestellte Superoxyd vom Schmp. 90—94° mit dem Wolfenstein'schen identisch ist, wurde davon ebenfalls eine Molekulargewichtsbestimmung gemacht, welche auf Zahlen führte, die für ein trimolekulares Superoxyd stimmen. Dieser Körper ist also identisch mit dem Wolfenstein'schen.

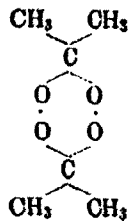
Bestimmung der Constanten für das verwendete Benzol mit Hilfe von Naphtalin ($m = 128$).

Benzol	Naphtalin	p	c	$\frac{m \cdot c}{p}$	Constante (mittel)
29.70 g	0.4550 g	1.532	0.641 ⁰	53.6	} 52.7
	0.9190 g	3.094	1.252 ⁰	51.8	

Molekulargewichtsbestimmung der Acetonsuperoxyde.

	Benzol	Substanz	p	c	$m = \frac{52.7 \cdot p}{c}$	m (ber.)
Superoxyd vom Schmp. 132—133 ⁰	29.75 g	0.1951 g	0.656	0.237 ⁰	145.9	$(C_3H_6O_2)_2$ = 148
		0.5051 g	1.698	0.604 ⁰	148.1	
		0.9072 g	3.049	1.072 ⁰	149.9	
Superoxyd vom Schmp. 90—94 ⁰	19.09 g	0.1975 g	1.035	0.248 ⁰	219.9	$(C_3H_6O_2)_3$ = 222
		0.5608 g	2.938	0.695 ⁰	222.8	

Dem Superoxyd vom Schmp. 132—133° kommt demnach wahrscheinlich die Formel



zu und es enthält einen Sechsring, während dem Wolfenstein'schen ein Neunring zu Grunde liegen dürfte.

Ein gechlortes, polymeres Acetonsuperoxyd erhält man nach vorläufigen Versuchen, wenn man Chloraceton unter Eiskühlung mit einer Mischung von Kaliumpersulfat und Schwefelsäuremonohydrat behandelt. Das Product besteht aus einem nicht näher untersuchten Oel und aus einem festen Körper, welcher aus Methylalkohol in schiefen Prismen vom Schmp. 104—105° krystallisiert, beim Schlagen explodiert und auf Jodkaliumlösung ohne Einwirkung ist.

Menthon.

In der ersten Mittheilung ist schon angegeben worden, dass das Menthon, mit dem trocknen Caro'schen Reagens behandelt, eine sehr gute Ausbeute an Lacton liefert. Dieselbe kann noch gesteigert werden, wenn man das trockne Reagens vor dem Zusatz des Menthons mit Eisessig übergiesst. 1 g Menthon lieferte so 0.9 g rohes, krystallisiertes Lacton.

2.6-Dimethyloctan-3-ol-8-säureäthylester.

Lässt man Menthonlacton mit alkoholischer Schwefelsäure 24 Stunden stehen, so wird es quantitativ in den Aethylester der entsprechenden Oxysäure verwandelt. Diese Spaltung des Lactons findet ebenso statt, wenn man das Menthon in alkoholischer Lösung mit dem flüssigen Reagens zusammenbringt. Die Ausbeute an dem Ester ist sehr beträchtlich.

5 g Menthonlacton wurden mit 50 g Schwefelsäuremonohydrat und 35 g absolutem Alkohol 24 Stunden stehen gelassen. Nach entsprechender Behandlung wurden 5.6 g eines bei 152—155° unter 15 mm Druck siedenden Oeles von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ erhalten, welches der Aethylester der 2.6-Dimethyloctan-3-ol-8-säure ist.

0.1713 g Sbst: 0.4206 g CO_2 , 0.1712 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Ber. C 66.67, H 11.11.

Gef. » 66.96, » 11.10.

86 g Kaliumpersulfat wurden mit 110 g Schwefelsäuremonohydrat versetzt, dann unter Kühlung 70 g absoluter Alkohol zugegeben und 10 g Menthon innerhalb einer Viertelstunde unter Eiskühlung und Umrühren zugetropft. Nach einstündigem Stehen in Eis wurde das Product auf Eis gegossen, mit Aether extrahirt und das nach dem Waschen mit Wasser und Natronlauge erhaltene Oel, welches wegen der Anwesenheit von etwas Superoxyd auf Jodkalium reagirte, mit Bisulfit gewaschen und dann im Vacuum fractionirt. Neben einem kleinen menthonhaltigen Vorlauf wurden 8.7 g eines bei 136—155° unter 15 mm Druck siedenden Oeles erhalten. Die bei nochmaliger Fractionirung bei etwa 150° übergehende Flüssigkeit erwies sich als identisch mit dem oben beschriebenen Aethylester, lieferte bei der Analyse nahezu entsprechende Zahlen und bei der Verseifung die krystallisirende, bei 66.5° schmelzende Oxysäure. Analyse des Aethylesters:

0.1515 g Sbst.: 0.3730 g CO₂, 0.1497 g H₂O.

C₁₃H₂₄O₃. Ber. C 66.67, H 11.11.

Gef. » 67.15, » 10.98.

Methylcyclohexanon.

Das Methylcyclohexanon wurde nach der von Klages¹⁾ abgeänderten Methode von Wallach aus Pulegon dargestellt. Bei dem Versuch, nach der beim Menthon angegebenen Methode mit dem trocknen Reagens und Eisessig das Lacton darzustellen, wurde nur ein stark auf Jodkalium wirkendes, einfaches Superoxyd erhalten. Das Lacton konnte auch auf andere Weise nicht in einigermaßen befriedigender Weise erhalten werden, wohl aber der Ester der entsprechenden Oxysäure.

Methylhexanolsäureäthylester.

Aus 10 g Methylcyclohexanon wurden nach der beim Menthon angegebenen Vorschrift 7.7 g eines Oeles vom Sdp. 140—146° bei 15 mm Druck erhalten. Nach nochmaliger Destillation wurde die Hauptfraction 141—142.5° bei 15 mm Druck analysirt.

0.1500 g Sbst.: 0.3432 g CO₂, 0.1373 g H₂O.

C₉H₁₈O₃. Ber. C 62.07, H 10.34.

Gef. » 62.40, » 10.17.

Methylhexanolsäure.

Bei der Verseifung des Aethylesters mit verdünnter, wässriger Natronlauge hinterblieb eine kleine Menge einer indifferenten, krystallisirenden Substanz. Die Säure ist ein Syrup, der sich leicht in

¹⁾ Diese Berichte 32, 2567.

Wasser löst und mit Ausnahme des Silbersalzes keine charakteristischen Salze liefert. Dieses krystallisiert beim Erkalten einer heissen Lösung in Nadelchen aus; seine Analyse stimmte auf die Zusammensetzung des Silbersalzes einer Methylhexanolsäure.

0.2143 g Sbst.: 0.2606 g CO₂, 0.0996 g H₂O, — 0.2332 g Sbst.: 0.0991 g Ag.

C₇H₁₃O₃ Ag. Ber. C 33.20, H 5.14, Ag 42.69.

Gef. » 33.17, » 5.16, » 42.50.

Je nachdem die Lactonbildung auf der einen oder der anderen Seite des Carbonyls erfolgt, muss die Säure eine 3-Methylhexan-6-ol-1-säure oder eine 2-Methylhexan-1-ol-6-säure sein.

Diese Frage konnte wegen der Schwierigkeit der Untersuchung der aus der Oxysäure dargestellten Methyladipinsäure noch nicht entschieden werden.

Suberon.

Das vom Suberon sich ableitende Lacton besitzt ein besonderes Interesse, weil es zu der noch unbekannteren Klasse der ζ-Lactone gehört. Leider war es uns bisher nicht möglich, dieses Lacton in reinem Zustand darzustellen, da hierzu eine grössere Menge Suberon nothwendig wäre, als uns zu Gebote stand.

Im Allgemeinen entstehen bei der Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone 3 Klassen von Substanzen, einfache Superoxyde, polymerisirte Superoxyde und Lactone. Diese Körper bilden sich nun auch aus dem Suberon je nach den Bedingungen in wechselnder Menge.

Als z. B. eine Auflösung von 1 g Suberon in 15 g Eisessig zu dem aus 7 g Persulfat dargestellten trocknen Reagens unter Kühlung zugetropft wurde, erhielt man nach zweistündigem Stehen in Eis 0.15 g eines neutralen Oeles, welches zum grössten Theil aus dem Lacton bestand, da es bei der Verseifung eine reichliche Menge einer Oxysäure lieferte, die beim Erwärmen mit Jodwasserstoff in die unten beschriebene Jodönanthylsäure überging.

Viel besser gelingt dagegen die Darstellung des Aethylesters der Oxyönanthylsäure. Da der Entstehung derselben, wie oben gezeigt wurde, die Bildung des Lactons aller Wahrscheinlichkeit nach vorausgeht, ist anzunehmen, dass die Ausbeute an Letzterem nur wegen der leichten Zersetzbarkeit desselben so gering ist.

Zu einem abgekühlten Gemisch von 50 g Kaliumpersulfat mit 150 g Schwefelsäuremonohydrat und 100 g Alkohol wurden innerhalb einer Viertelstunde 10 g Suberon zugetropft. Nach zweistündigem Stehen in Eis wurde die Mischung durch Zusatz von Eis und Wasser auf 1 L verdünnt. Hierbei schied sich eine beträchtliche Menge von Krystallen ab, die abfiltrirt wurden.

Polymeres Suberonsuperoxyd.

Diese Krystalle sind eine polymere Modification des Suberonsuperoxyds. Die Ausbeute betrug 2.1 g, die Reinigung geschah durch Umkrystallisiren aus Aether, aus welchem die Substanz in rhombischen Blättern vom Schmp. 99—100° auskrystallisirt.

0.2104 g Sbst.: 0.5086 g CO₂, 0.1767 g H₂O.

C₇H₁₉O₂. Ber. C 65.63, H 9.37.

Gef. » 65.93, » 9.33.

Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Benzol und Chloroform. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig, destillirt beim Erhitzen im Reagensrohr unzersetzt und verpufft in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure. Gegen Jodkalium ist sie beständig, ebenso gegen kochende Natronlauge.

Aethylester der ζ-Oxyönanthylsäure.

Aus dem klaren Filtrat vom Superoxyd wurde der Aethylester der ζ-Oxyönanthylsäure durch Ausäthern isolirt und durch Destillation im Vacuum gereinigt. Der Siedepunkt wurde bei 146—155° bei 15 mm Druck gefunden. Die Ausbeute betrug 6.2 g.

0.1424 g Sbst.: 0.3239 g CO₂, 0.1302 g H₂O.

C₉H₁₅O₂. Ber. C 62.07, H 10.34.

Gef. » 62.03, » 10.16.

Der Ester ist ein in Wasser ziemlich lösliches Oel und wird durch Natronlauge leicht verseift.

ζ-Oxyönanthylsäure (Heptan-7-ol-1-säure).

Die Oxysäure mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen und wird durch Ammoniumsulfat aus der Lösung als Syrup gefällt. Das Calciumsalz ist leicht löslich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung. Das Zinksalz ist schwer löslich und krystallisirt in kleinen Prismen (charakteristisch). Das Bleisalz schwer lösliche Nadeln; das Silbersalz ein ziemlich schwer löslicher krystallinischer Niederschlag.

Bei der Analyse des Silbersalzes wurde etwas zu wenig Kohlenstoff und Wasserstoff und zu viel Silber gefunden. Dies rührt wahrscheinlich von einer durch zu weit gegangene Oxydation beigemengten Spur Pimelinsäure her.

0.2240 g Sbst.: 0.2656 g CO₂, 0.0991 g H₂O. — 0.2045 g Sbst.: 0.0888 g Ag.

C₇H₁₃AgO₃. Ber. C 33.20, H 5.14, Ag 42.69.

Gef. » 32.34, » 4.92, » 43.42.

7-Jodheptan-1-säure.

Kocht man die Oxysäure 10 Minuten lang mit destillirter Jodwasserstoffsäure, so scheidet sich die Jodheptansäure in krystallinisch erstarrenden Oeltropfen ab. Zur Reinigung wurde die Säure wiederholt aus leichtflüchtigem Benzin umkrystallisirt und bildete dann

glänzende Blätter vom Schmp. 49—51°. Sie ist in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser und kaltem Benzin, leicht löslich. Die entsprechend erhaltene ζ -Bromönanthylsäure ist noch leichter löslich und schmilzt bei 30—31°.

0.2644 g Sbst.: 0.3171 g CO₂, 0.1242 g H₂O. — 0.2159 g Sbst.: 0.1966 g AgJ.

C₇H₁₃JO₂. Ber. C 32.81, H 5.08, J 49.61.

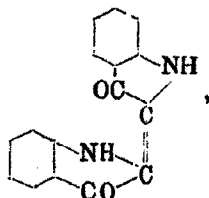
Gef. » 32.71, » 5.22, » 49.21.

Zur Ueberführung der Oxyönanthylsäure in Pimelinsäure wurde der Ester mit Natronlauge verseift, Kohlensäure eingeleitet und mit einem Ueberschuss von Permanganatlösung 5 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Die erhaltene Pimelinsäure krystallisierte aus heissem Wasser in Blättern vom Schmp. 103—105°. Sie wurde durch Vergleichung des Calcium- und Silber-Salzes mit der normalen Pimelinsäure identificirt.

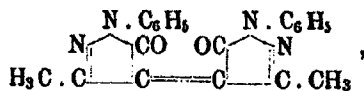
142. J. Tambor: Ueber einige Indogenide der Pyrazolreihe.

(Eingegangen am 26. März.)

Nach der Ansicht von Kesselkaul und Kostanecki¹⁾ enthält der Indigo,



einen offenen α -Naphtochinonring, und als Chromophor des Indigos ist die Atomgruppierung — CO . C : C . CO — anzusehen. Dasselbe complexe Chromophor finden wir auch in dem von Knorr²⁾ dargestellten Pyrazolblau,



das nach Knorr eine grosse Analogie in seinen Eigenschaften mit dem Indigo besitzt.

Knorr³⁾ zeigte ferner, dass das (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon ganz ähnlich wie das ψ -Indoxyl mit Aldehyden und Ketonen in Reaction tritt, und die gebildeten Condensationsproducte entsprechen

¹⁾ Diese Berichte 20, 1890.

²⁾ Ann. d. Chem. 238, 172.

³⁾ Ann. d. Chem. 238, 179.

0.211 g Sbst.: 0.576 g CO₂, 0.1089 g H₂O. — 0.1724 g Sbst.: 14.4 ccm N (16°, 714 mm).

Gef. C 74.35, H 5.73, N 9.13.

(4')-Aethoxy-(1)-phenyl-(3)-methyl-(4)-benzyliden-(5)-pyrazolon,

entstanden durch Erhitzen molekularer Mengen von t-Pyrazolon und *p*-Aethoxybenzaldehyd. Aus verdünntem Eisessig orangerothe Nadeln, die bei 130° schmelzen.

0.2152 g Sbst.: 0.5862 g CO₂, 0.1268 g H₂O. — 0.1488 g Sbst.: 12 ccm N (10.5°, 719 mm).

Gef. C 74.29, H 6.54, N 9.10.

(4')-Methoxy-(1)-phenyl-(3)-methyl-(4)-benzyliden-(5)-pyrazolon.

(Anisal-Phenylmethylpyrazolon.)

Erhitzt man molekulare Mengen t-Pyrazolon und Anisaldehyd, so bildet sich nach dem Erkalten eine rothe Schmelze. Aus ihrer alkoholischen Lösung fallen zunächst wohl ausgebildete, orangefarbige, nadelförmige Krystalle aus, und später setzen sich auf dem Boden des Krystallisationsgefässes in rosettenförmiger Anordnung weisse Krystalle ab. Die Trennung geschieht am besten durch Digeriren mit kaltem Benzol, von dem der rothe Körper leicht aufgenommen wird.

Nach dem Abdunsten des Benzols behandelt man den rothen Rückstand mit verdünnter, warmer Natronlauge, in welcher derselbe unlöslich ist, während allfällig beigemengte Spuren des weissen Körpers in Lösung gehen. Der auf diese Weise gereinigte, rothe Körper, das Anisal-Phenylmethylpyrazolon, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 128.5°. Die geringe Menge des weissen Körpers war für eine Untersuchung unzulänglich; aus Alkohol krystallisirt, schied er sich in weissen Nadelchen ab, die unter Gasentwicklung bei 148° schmolzen.

0.1567 g Sbst.: 0.4247 g CO₂, 0.0846 g H₂O. — 0.1799 g Sbst.: 16 ccm N (20°, 722.5 mm).

C₁₈H₁₆N₂O₂. Ber. C 73.96, H 5.47, N 9.59.

Gef. » 73.91, » 5.99, » 9.70.

Das Anisal-Phenylmethylpyrazolon löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Im Gegensatze zum *o*- und *m*-Oxybenzaldehyd vereinigt sich die *p*-Verbindung beim Erhitzen mit t-Pyrazolon glatt zu dem

(4')-Oxy-(1)-phenyl-(3)-methyl-(4)-benzyliden-(5)-pyrazolon,

das zuerst aus Eisessig und dann aus Alkohol krystallisirt, orange-gelbe Nadeln darstellt, die bei 226° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüngelber Farbe lösen.

0.1820 g Sbst.: 0.4888 g CO₂, 0.0838 g H₂O. — 0.12 g Sbst.: 11 ccm N (14.5°, 711 mm).

C₁₇H₁₄N₂O₂. Ber. C 73.38, H 5.03, N 10.07.

Gef. » 73.20, » 5.11, » 10.10.

Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn molekulare Mengen der beiden Componenten in Alkohol gelöst, mit 10-proc. Natronlauge vermischt werden. Säuert man nach 24 Stdn. die dunkelrothe Lösung mit verdünnter Salzsäure an, so fällt, neben einem orangegelben Körper, in sehr kleiner Menge noch ein weisser, nadelförmiger aus; durch Digeriren mit kaltem Aether, von dem die gelbe Verbindung leicht aufgenommen wird, werden Beide getrennt. Die Analyse und der Schmelzpunkt (226°) bestätigen die Identität des orangegelben Körpers mit dem durch Erhitzen dargestellten

(4')-Oxy-(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-benzyliden-(5)-pyrazolon.

0.1634 g Sbst.: 0.4392 g CO₂, 0.0758 g H₂O. — 0.1226 g Sbst.: 11.4 ccm N (18°, 722.3 mm).

Gef. C 73.30, H 5.12, N 10.24.

Die Acetylverbindung, wiederholt aus Aether krystallisirt, stellt hellroth gefärbte Nadeln dar, die bei 137° schmelzen.

0.1902 g Sbst.: 0.4978 g CO₂, 0.0896 g H₂O. — 0.1815 g Sbst.: 14.5 ccm N (15°, 715 mm).

C₁₉H₁₆N₂O₃. Ber. C 71.25, H 5.00, N 8.75.

Gef. » 71.37, » 5.23, » 8.82.

Der weisse Körper konnte aus Mangel an Material nicht weiter untersucht werden.

(3',4')-Dioxybenzal-(1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon-(3')-methyläther.

(Gemeinsam mit Hrn. Liciński.)

Werden molekulare Mengen *t*-Pyrazolon und Vanillin im Oelbade so lange auf 140° erhitzt, bis die flüssige Masse erstarrt, so erhält man nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol ziegelrothe Blättchen, aus Aether prachtvoll glänzende, rothe Prismen, die bei 169° schmelzen. Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich und wird von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe aufgenommen.

0.2270 g Sbst.: 0.5826 g CO₂, 0.1108 g H₂O. — 0.2348 g Sbst.: 19.6 ccm N (15°, 715.9 mm).

C₁₉H₁₆N₂O₃. Ber. C 70.13, H 5.19, N 9.09.

Gef. » 69.99, » 5.42, » 9.23.

Die Acetylverbindung dieses Indogenides krystallisirt aus Alkohol in langen, ziegelrothen, seidenglänzenden Nadeln. Schmp. 143—144°.

0.1878 g Sbst.: 0.4710 g CO₂, 0.0884 g H₂O. — 0.1705 g Sbst.: 18.2 ccm N (14°, 707.4 mm).

C₂₀H₁₈N₂O₄. Ber. C 68.57, H 5.14, N 8.00.
Gef. » 68.39, » 5.23, » 8.46.

(3'4')-Dioxybenzal-(1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon-
(3'4')-methyläther.

(Veratral-Phenylmethylpyrazolon.)

1 Mol.-Gew. des Indogenides aus Vanillin und t-Pyrazolon wurde mit 2 Mol.-Gew. Methyljodid und 1 1/2 Mol.-Gew. Aetzkali in methylalkoholischer Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Beim Erkalten der Lösung fiel ein voluminöser, flockiger, ziegelrother Niederschlag aus, der aus Holzgeist in seidenglänzenden, langen Nadeln krystallisierte, die bei 160° schmolzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe lösten.

0.2091 g Sbst.: 0.5418 g CO₂, 0.111 g H₂O. — 0.2424 g Sbst.: 20.4 ccm N (22°, 714.9 mm).

C₁₉H₁₈N₂O₃. Ber. C 70.80, H 5.59, N 8.69.
Gef. » 70.60, » 5.89, » 9.00.

Erhitzt man hingegen 2 Mol.-Gew. t-Pyrazolon und 1 Mol.-Gew. Vanillin durch 10 Minuten auf 160°, so erhält man nach dem Lösen der Schmelze in Alkohol ein Gemisch zweier Körper, einen rothen und einen gelben, die durch Aether von einander getrennt werden. Jener ist in Aether löslich, dieser unlöslich.

Der rothe Körper krystallisirt aus Alkohol in schönen, glänzenden Prismen, die bei 169° schmelzen und mit dem

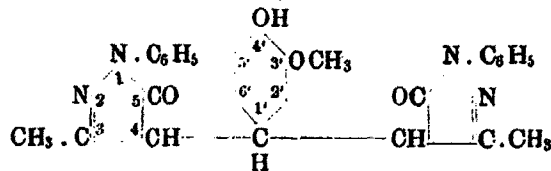
(3'4')-Dioxybenzal-(1)-phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon-
(3')-methyläther

identisch sind.

Das Hauptproduct, der gelbe Körper, der in Alkohol schwer löslich ist und nach mehrmaligem Umkrystallisiren fast weiss erhalten wird, stellt feine, rosettenförmig gruppirte Nadeln dar, die bei 205° erweichen und bei 209° ohne Zersetzung schmelzen.

Die Verbindung ist ein

(3'4')-Dioxybenzal-bis-(1)-phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon-
(3')-methyläther.



0.2041 g Sbst.: 0.5247 g CO₂, 0.1048 g H₂O. — 0.2024 g Sbst.: 22.3 ccm N (21.5°, 717.7 mm).

$C_{28}H_{26}N_4O_4$. Ber. C 69.70, H 5.89, N 11.61.
Gef. » 70.11, » 5.70, » 11.81.

Lösung in concentrirter Schwefelsäure orangeroth.

Durch Abänderung der Versuchsbedingungen kann der rothe Körper leicht in den gelben übergeführt werden, und umgekehrt.

Wird der rothe Körper mit Phenylmethylpyrazolon erhitzt, so erhält man aus der aus Alkohol umkrystallisirten Schmelze den bei 209° schmelzenden

(3'4')-Dioxybenzal-bis-(1)-phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon-(3')-methyläther.

Wird hingegen diese Verbindung mit Vanillin kurze Zeit auf 140° erhitzt, so färbt sich dieselbe momentan roth. Aus Alkohol krystallisirt, schmilzt der Körper bei 169° und erweist sich identisch mit dem

(3'4')-Dioxybenzal-(1)-phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon-(3')-methyläther.

Auch durch Condensation mit Natronlauge entstehen die beiden erwähnten Körper.

1 Th. Vanillin und 1 Th. Phenylmethylpyrazolon wurden in 10 Th. Alkohol gelöst und unter Kühlung mit 5 Th. 30-procentiger Natronlauge versetzt. Die Lösung färbte sich rothbraun. Nach 24 Stdn. wurde dieselbe in verdünnte Salzsäure gegossen, die sich abscheidenden Klumpen wurden nach kurzer Zeit ganz fest und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Das Gemisch beider Körper wurde in der früher besprochenen Weise durch Aether getrennt und die Körper selbst wurden durch ihren Schmelzpunkt sicher identificirt. Durch $\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen molekularer Mengen Piperonal und Phenylmethylpyrazolon auf $130-140^{\circ}$ entsteht der

(3'4')-Dioxybenzal-(1)-phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon-(3'4')-methylenäther,

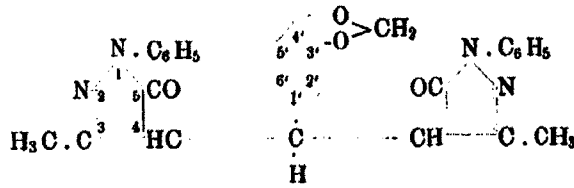
der durch Krystallisation aus Eisessig und dann aus Alkohol in schönen, glänzenden, ziegelrothen Nadeln erhalten wurde, die bei $166-167^{\circ}$ schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe lösen.

0.2708 g Sbst.: 0.6980 g CO_2 , 0.1178 g H_2O . — 0.2490 g Sbst.: 21.3 ccm N (17° , 720.2 mm).

$C_{18}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 70.58, H 4.57, N 9.15.
Gef. » 70.29, » 4.83, » 9.37.

Erhitzt man 2 Mol.-Gew. Phenylmethylpyrazolon und 1 Mol.-Gew. Piperonal etwa 5 Minuten auf 120°, so entsteht der

(3'4')-Dioxybenzal-bis-(1)-phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon-(3'4')-methylenäther.



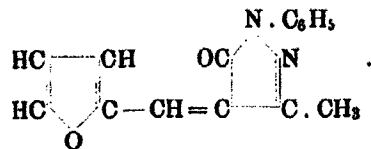
Der Körper wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen Nadelchen erhalten, die bei 143° unter Gasentwicklung schmelzen. Lösung in concentrirter Schwefelsäure röthlich-gelb.

0.1916 g Sbst.: 0.4899 g CO₂, 0.0913 g H₂O. — 0.2741 g Sbst.: 29.7 ccm N (24°, 714.9 mm).

C₂₈H₂₄N₄O₄. Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.67.
Gef. » 69.73, » 5.29, » 11.64.

Anschliessend an die Aether aromatischer Aldehyde haben wir noch das Furfurol in den Kreis unserer Untersuchung gezogen.

Furfural-Phenylmethylpyrazolon,



Furfurol und t-Pyrazolon reagiren bereits in der Kälte; beim Mischen der Componenten tritt Rothfärbung ein. Erwärmt man die Mischung auf dem Wasserbade, so geht das Phenylmethylpyrazolon in Lösung und diese bräunt sich nach kurzer Zeit, woran man das Ende der Reaction erkennt. Die erstarrte Masse krystallisirt aus Alkohol in violet gefärbten Nadeln, die bei 111—112° schmelzen. Diese lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwarzbrauner Farbe; auf Wasserzusatz geht dieselbe zuerst in Grün, dann in Violet und schliesslich in Schwachblau über.

0.1944 g Sbst.: 0.5108 g CO₂, 0.0892 g H₂O. — 0.1691 g Sbst.: 18.2 ccm N (20.5°, 712.9 mm).

C₁₅H₁₂O₂N₂. Ber. C 71.42, H 4.75, N 11.11.
Gef. » 71.66, » 5.09, » 11.55.

Durch 6-stündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Furfural-Phenylmethylpyrazolons mit *t*-Pyrazolon bildet sich das

Furfural-bis-Phenylmethylpyrazolon,

welches sich nach dem Erkalten der alkoholischen Lösung ausscheidet. Dasselbe, mehrmals aus Alkohol krystallisirt, stellt kleine, schwach braun gefärbte Prismen dar, die, mit ihren Spitzen zusammen stossend, prachtvolle Rosetten bildeten. Schmp. 172—173°.

Bemerkenswerth sind die Farbenreactionen, welche der Körper beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure zeigt; die Krystalle färben sich prächtig blau, während die Lösung grün erscheint und bald in Grüngelb übergeht.

0.228 g Sbst.: 0.5904 g CO₂, 0.1152 g H₂O. — 0.1842 g Sbst.: 22.8 ccm N (16.5°, 717.1 mm).

C₂₅H₂₉N₄O₅. Ber. C 70.42, H 5.16, N 13.14.

Gef. » 70.62, » 5.61, » 13.32.

Das Furfural-bis-Phenylmethylpyrazolon kann durch Kochen mit Furfurol sehr leicht in das Furfural-Phenylmethylpyrazolon übergeführt werden.

Hrn. Professor Dr. v. Kostanecki danke ich herzlich für die stets gewährte Unterstützung.

Bern, Universitätslaboratorium.

143. Julius Schmidt: Ueber die elektrolytische Oxydation von Ketoximen — eine neue Bildungsweise aliphatischer Nitrosoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemisch-technolog. Laboratorium der K. Technischen Hochschule in Stuttgart.]

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Tauber.)

Unsere Kenntniss der aliphatischen Nitrosoverbindungen ist bisher auf eine verhältnissmässig geringe Zahl von Individuen beschränkt geblieben, wohl deshalb, weil nur wenige Methoden zur Gewinnung dieser interessanten Körperklasse zur Verfügung stehen.

V. Meyer¹⁾ hat sich lange vergebens bemüht, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf geeignete Körper der aliphatischen Reihe fette Nitrosoverbindungen zu erhalten.

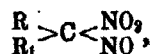
Die Einwirkung von salpetriger Säure auf die secundären Nitroparaffine lieferte ihm dann die Pseudonitrole²⁾ — die ersten Repräsentanten aliphatischer Nitrosoverbindungen.

¹⁾ Diese Berichte 15, 3067; 16, 610; 21, 1293.

²⁾ Ann. d. Chem. 175, 120.

Allerdings war V. Meyer lange Zeit geneigt, entgegen seiner ursprünglichen Ansicht, die Pseudonitrole nicht für wahre Nitrosokörper, sondern für Salpetersäureester der Oxime, $\text{R}_1 > \text{C} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$, zu halten.

Gegenwärtig aber kann man wohl die Auffassung der Pseudonitrole als Verbindungen der allgemeinen Formel



welche Stickoxyd an Kohlenstoff gebunden enthalten, als bewiesen ansehen ¹⁾.

Leichter als nach der Methode von V. Meyer werden die Pseudonitrole nach R. Scholl ²⁾ durch Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Ketoxime erhalten. Gerade deshalb glaubte V. Meyer die Möglichkeit in's Auge fassen zu müssen, dass die genannten Verbindungen Salpetersäureester der Oxime seien.

Wahre Nitrosoverbindungen der Fettreihe sind dann noch in vereinzelten Fällen dargestellt worden. So z. B. erhielt J. Thiele ³⁾ durch die Anlagerung von Nitrosylchlorid an Tetramethyläthylen das Tetramethyläthylennitroschlorid.

Erst in jüngster Zeit hat O. Piloty allgemeinere Methoden zur Gewinnung von Nitrosoverbindungen ausgearbeitet.

Nach ihm wird durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid und Alkali auf den Complex (:C.NH.OH) die Nitrosogruppe gebildet ⁴⁾. Da diese Reaction in allen Fällen, in welchen das mit Stickstoff verbundene Kohlenstoffatom noch Wasserstoff enthält, zu Isonitrosoverbindungen führt, zog Piloty ⁵⁾ den Schluss, »dass eine ausgesprochene Neigung zur Bildung wahrer Nitrosoverbindungen nur den Körpern eigen ist, welche den Stickstoff an ein im Uebrigen tertiär gebundenes Kohlenstoffatom gekuppelt enthalten«.

Bei weiterer Verfolgung dieses Erfahrungssatzes ist es Piloty in der That gelungen, eine Reihe wahrer Nitrosoverbindungen der fetten Reihe zu gewinnen ⁶⁾.

Er fand, »dass bei den Ketoximen die Isonitrosogruppe sich in dem Moment zur Nitrosogruppe aufrichtet, in welchem das beteiligte Kohlen-

¹⁾ Man vergl. v. Baeyer, diese Berichte 28, 650; O. Piloty, diese Berichte 81, 453.

²⁾ Diese Berichte 21, 508. ³⁾ Diese Berichte 27, 454.

⁴⁾ Piloty, diese Berichte 29, 1559.

⁵⁾ Diese Berichte 81, 219.

⁶⁾ Man vergl. O. Piloty, diese Berichte 31, 218; O. Piloty und O. Ruff, ebenda S. 221; O. Piloty, ebenda S. 452, 1878.

glase von ca. 500 ccm Inhalt, dem Kathodenraume, stand. Als Anode diente ein cylindrisch geformtes Platinblech in der Thonzelle von 150 qcm Oberfläche, als Kathode ein starker Platindraht im Becherglas.

Die Thonzelle blieb vor dem Versuch, mit 2-procentiger Schwefelsäure gefüllt, eine Zeit lang stehen ¹⁾ und wurde dann mit einer Lösung von 20 g Acetoxim in 150 ccm 2-procentiger Schwefelsäure beschickt.

Der Kathodenraum enthielt 2-procentige Schwefelsäure.

Die Elektrolyse wird am zweckmässigsten bei Winterkälte vorgenommen. Im Nichtfalle muss durch Einstellen des Apparates in Eis dafür gesorgt werden, dass die Temperatur im Anodenraum nicht über $+10^{\circ}$ steigt.

Durch die Lösung wurde ein Strom von 0.5—0.8 Ampère gesandt. Die Badspannung schwankte zwischen 3.5 und 4 Volt.

Sofort nach Stromschluss bemerkt man, dass sich die Anodenflüssigkeit blau färbt. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde ist diese Färbung schon eine sehr intensive.

Man lässt den Strom zunächst 24 Stunden lang einwirken.

Als dann ist die Anode bedeckt mit einem ziclich fest haftenden Ueberzug von weissen Krystallen, die mit dem Platinspatel entfernt, auf Thon getrocknet und mit Aether gewaschen werden.

Ferner haben sich aus der Anodenflüssigkeit in ziemlich reichlicher Menge blaue Oeltropfen abgeschieden, die man mit Aether sammelt.

Die ausgeätherte Lösung wird noch einmal 10 Stunden der Wirkung des Stromes unterworfen, die wiederum gebildeten Reactionsproducte werden in der gleichen Weise, wie eben beschrieben, isolirt.

Die so gewonnene feste Verbindung bildet weisse, glänzende Krystalle, die bei $76-77^{\circ}$ zu einer intensiv blauen Flüssigkeit schmelzen. Sie zeigt auch sonst alle die charakteristischen, hervorstechenden Eigenschaften des zuerst von V. Meyer ²⁾ dargestellten Propylpseudo-nitrols, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO} \end{matrix}$.

0.1080 g Sbst.: 0.1190 g CO_2 , 0.0516 g H_2O . — 0.1105 g Sbst.: 22.6 ccm N (11° , 734 mm).

$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$: Ber. C 30.32, H 5.08, N 23.73.
Gef. » 30.06, » 5.20, » 23.54.

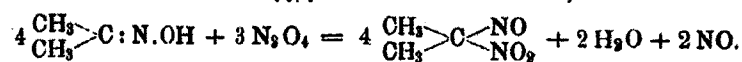
Den V. Meyer'schen Angaben über das Propylpseudo-nitrol habe ich noch anzufügen, dass die Verbindung die Liebermann'sche Nitrosoreaction in ausgezeichneter Weise giebt.

¹⁾ Man vergl. Haber, Zeitschr. für Elektrochem., V. Jahrgang, S. 77.

²⁾ Ann. d. Chem. 175, 120.

Bezüglich der Molekulargröße des Propylpseudonitrols scheint Ähnliches zu gelten, wie es zuerst Piloty¹⁾ für verschiedene Nitrosoverbindungen der Fettreihe gefunden hat: Die Verbindung ist wahrscheinlich im festen Zustande bimolekular, und der Uebergang aus dem festen, weissen in den flüssigen, blauen Zustand dürfte von einer Dissoziationserscheinung begleitet sein. Denn 0.1428 g des Propylpseudonitrols gaben, in 40.20 g kaltem Aethylenbromid gelöst, bei sofortiger Beobachtung eine Gefrierpunkterniedrigung von 0.25°. Nach kurzem, gelindem Erwärmen färbte sich die Lösung intensiver blau und die Depression stieg auf 0.33°. Der ersten Grösse entspricht das Molekulargewicht 168, der letzteren das Molekulargewicht 127 (Theorie für die monomolekulare Verbindung 118).

Die Entstehung von Propylpseudonitrol aus Acetoxim durch elektrolitische Oxydation dürfte auf die von R. Scholl²⁾ entdeckte, eingangs erwähnte Methode zur Gewinnung von Pseudonitrolen zurückzuführen sein. Ein Theil des Acetoxims wird bei der Elektrolyse unter Abgabe von Stickstoffoxyden (insbesondere Stickstoffperoxyd) zerfallen und diese Letzteren werden im statu nascendi noch unverändertes Acetoxim in Propylpseudonitrol überführen³⁾.



Die Bildungsweise der Pseudonitrole aus Ketoximen durch elektrolitische Oxydation ist deshalb nur von theoretischem Interesse und hat für die Gewinnung dieser Verbindungen keine Bedeutung.

Die bei der Elektrolyse des Acetoxims entstehende ölige Nitrosoverbindung ist sehr leicht zersetzlicher Natur. Sie verändert sich, wenn sie frei von Feuchtigkeit und Aether ist, so rasch, dass das Analysenmaterial stets frisch bereitet werden muss. Anwendung niederer Temperaturen vermag daran nichts Wesentliches zu ändern.

Zur Isolirung derselben wurde folgendermaassen verfahren: Die Aetherlösung des aus 20 g Acetoxim erhaltenen Oeles wurde im Scheidetrichter 10 Minuten lang mit 200 ccm $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge durchgeschüttelt. Das Oel wird vom Alkali aufgenommen, wie die Entfärbung der Aetherlösung anzeigt, und so von etwa beigemengtem Pseudonitrol getrennt.

Die gelb gefärbte, alkalische Lösung wird unter guter Kühlung mit 100 ccm 5-procentiger Schwefelsäure übersättigt und die scharf über Chlorcalcium getrocknete Aetherlösung auf dem Wasserbade vorsichtig eingedunstet.

¹⁾ Man vergl. diese Berichte 31, 456.

²⁾ Diese Berichte 21, 508.

³⁾ Nach L. Wolff kann das Acetoxim auch leicht durch concentrirte Salpetersäure in Propylpseudonitrol übergeführt werden (Ann. d. Chem. 288, 32, Fussnote).

Der Rückstand, ein ausserordentlich stechend riechendes, blaues Oel wird zur Befreiung von den letzten Mengen Aether etwa 30 Minuten lang in den Vacuumexsiccator gebracht und dann für die Analyse in mit Kältemischung gekühlte Kügelchen eingesogen.

In einzelnen Fällen liess sich das Präparat mehr als 24 Stunden unverändert aufbewahren, meist aber ist seine Lebensdauer eine viel kürzere, indem schon nach ungefähr 1 Stunde die Zersetzung beginnt, erkennbar an der Gasentwicklung und allmählichen Grünfärbung der Verbindung.

Bei der Stickstoffbestimmung muss deshalb die Luftverdrängung möglichst rasch erfolgen. Die Substanz wird in das zuvor mittels Kohlendioxyd von Luft befreite Rohr eingeführt, während gleichzeitig ein rascher Kohlensäurestrom durch das Rohr geht. Sowohl das Kügelchen mit der Substanz wie die Kupferspirale werden unmittelbar vor dem Einbringen in das Rohr durch Ueberleiten von Kohlendioxyd möglichst von adhärirender Luft befreit.

Bei den Kohlenwasserstoffbestimmungen muss eine möglichst lange reducirte Spirale vorgelegt werden.

0.1148 g Sbst.: 0.1126 g CO₂, 0.0478 g H₂O. — 0.1560 g Sbst.: 0.1522 g CO₂, 0.0684 g H₂O. — 0.1476 g Sbst.: 25.7 cm N (7°, 738 mm). — 0.3800 g bzw. 0.2612 g Sbst. bewirkten beim Auflösen in 39.95 g bzw. 40.00 g Aethylenbromid eine Gefrierpunkterniedr. von 0.76° bzw. 0.50°.

C₃H₆N₂O₄. Ber. C 26.89, H 4.48, N 20.83, Mol.-Gew. 134.
Gef. » 26.75, 26.60, » 4.63, 4.87, » 20.50, » 148, 154.

Aus diesen analytischen Daten geht hervor, dass die Verbindung die Formel C₃H₆N₂O₄ besitzt, welche sich von der des Propylpseudo-nitrols um den Mehrgehalt an einem Sauerstoffatom unterscheidet.

Da sich die Untersuchung der Verbindung in Anbetracht ihrer unangenehmen Eigenschaften bis jetzt auf ein sehr bescheidenes Maass beschränken musste, möchte ich bezüglich der Structurformel keinerlei Speculationen anstellen.

Die Verbindung ist ausserordentlich flüchtig, auch mit Aetherdämpfen. Die Dämpfe derselben greifen die Schleimhäute stark an, reizen zu Thränen und erzeugen Kopfschmerz und Unbehagen.

Die Substanz giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Man erhält beim Erhitzen derselben mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure und darauffolgenden Uebersättigen der verdünnten Lösung mit Alkali eine im auffallenden Lichte blaue, im durchfallenden Lichte rothviolette Flüssigkeit.

Es sei noch erwähnt, dass sich die elektrolytische Oxydation des Acetoxims auch ohne Trennung des Anoden- und Kathoden-Raumes durchführen lässt. Man benützt dann als Anode am einfachsten eine Platinschale, wie sie bei der elektrolytischen Abscheidung der Metalle in der analytischen Chemie Verwendung findet. In dieser Form eignet

sich der Versuch gut zu Demonstrationszwecken. Stromstärke und Spannung sind ebenso zu wählen, wie im Vorstehenden beschrieben. Nach wenigen Minuten ist der ursprünglich farblose Elektrolyt blau gefärbt.

Ähnlich wie Acetoxim verhalten sich Homologe desselben, z. B. Diäthylketoxim, Methyläthylketoxim.

Die Versuche werden fortgesetzt und auch auf Aldoxime ausgedehnt.

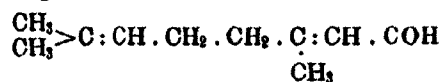
144. Ferd. Tiemann: Ueber die beiden raumisomeren Formen des Citrals.

(Mitbearbeitet und mitgetheilt von M. Kerschbaum.)

(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Tigges.)

Auf Grund eingehender Untersuchung¹⁾ der Citral-Semicarbazone wies Tiemann nach, dass im Gegensatz zu den früheren, theils von ihm selbst, theils von anderen Forschern erhaltenen Semicarbazonen von schwankenden Schmelzpunkten, jedes Citral, sei es natürlich vorkommend, sei es durch Oxydation eines Terpenalkohols dargestellt, immer nur zwei Semicarbazone, Schmp. 164° und 171°, liefert. Alle früher beschriebenen Semicarbazone von anderem Schmelzpunkt waren stets Gemische aus diesen beiden. Tiemann zeigte ferner, dass sowohl die Schlussfolgerungen Barbier und Bouveault's²⁾ von der Existenz dreier isomerer Citrale unbegründet, als auch die Behauptungen Stiehl's³⁾ über die Zusammensetzung des Lemongrasöles aus drei structurisomeren Aldehyden: Citriodoraledehyd, Geranial und Allolemonal, auf falsche Beobachtungen zurückzuführen seien⁴⁾.

Aus den Untersuchungen Tiemann's ging weiter hervor, dass die beiden Semicarbazone vom Schmp. 164° und 171° nicht zwei structurisomeren Aldehyden angehören, sondern den beiden raumisomeren Formen entsprechen, welche die von Tiemann und Semmler⁵⁾ festgestellte Formel des Citrals:



nach der Theorie verlangt. Demnach besteht jedes Citral⁶⁾ stets aus einem Gemische dieser beiden sterischen Configurationen.

¹⁾ Diese Berichte 31, 3330. ²⁾ Compt. rend. 121, 1159; 122, 84.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 58, 51.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 827. ⁵⁾ Diese Berichte 28, 2126.

⁶⁾ vfr. auch Barbier und Bouveault, Compt. rend. 122, 844.

Es gelang Tiemann¹⁾ auch, diejenige Form des Citrals, welche nur das bei 164° schmelzende Semicarbazon liefert, im nahezu reinen Zustande abzuscheiden und genau zu untersuchen. Er bezeichnete dieselbe als »Citral a«. Das dem Semicarbazon Schmp. 171° entsprechende »Citral b« konnte dagegen nur in einer Reinheit von etwa 70 pCt. erhalten werden.

Während Barbier²⁾ die Beweisführung Tiemann's anerkennt, kommt Stiehl³⁾ nochmals auf seine Behauptungen zurück und nimmt vollkommen ungerechtfertigter Weise das Verdienst für sich in Anspruch, den Nachweis der beiden Citral-Configurationen erbracht zu haben, indem er ohne jeglichen experimentellen Beweis nunmehr Citriodoraledehyd und Geranial für raumisomere Formen erklärt; dieselben sollen so leicht in einander übergehen, dass alle in saurer Lösung dargestellten Derivate solche des Geranials, alle in alkalischer Lösung erhaltenen dagegen Derivate des Citriodoraledehyds wären. Das ursprünglich als optisch activ beschriebene Allolemonal sucht Stiehl dadurch zu retten, dass er es mit dem »Citral b« Tiemann's identifizirt, ihm aber eine vom Citral verschiedene Structur zuschreibt.

In Wirklichkeit bestehen, wie aus den unten angeführten Versuchen hervorgeht, die drei Aldehyde Stiehl's ohne Ausnahme aus Gemischen von Citral a und Citral b. Die optische Activität des sogenannten Allolemonals rührt von einer Verunreinigung mit optisch activen Terpenen her.

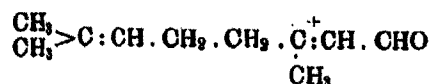
Der Umstand, dass zur Untersuchung des »Citral b« kein ganz reines Präparat gedient hatte, sondern nur eine Mischung von etwa 70 pCt. Citral b und 30 pCt. Citral a, konnte zwar bei einer Ausbeute der Abbauproducte von 50–60 pCt. keinen berechtigten Zweifel an der Richtigkeit der Beweisführung Tiemann's aufkommen lassen, immerhin war es aber wünschenswerth, diese Lücke auszufüllen. Dies ist nun im Laufe der weiteren Untersuchungen auch vollständig gelungen und damit der endgültige Beweis für die Ausführungen Tiemann's erbracht. — Es wurde eine quantitative Trennung des Citrals in seine beiden sterischen Modificationen erzielt und damit auch die Abwesenheit eines dritten Aldehydes im Lemongrasöl definitiv erwiesen. »Citral b« wurde in derselben Reinheit wie das »Citral a« erhalten und seine Constitution in unanfechtbarer Weise, wie es bereits für das »Citral a« geschehen, festgestellt. »Citral a« und »Citral b« liefern beim Abbau mit Kaliumpermanganat und Chromsäure in gleicher Weise Aceton und Lävulinsäure und werden nach der Verley'schen Methode durch Pottasche beide gleichmässig in Methylheptonon und Acetaldehyd gespalten. Die Lage der dop-

¹⁾ Diese Berichte 32, 115.

²⁾ Bull. soc. chim. 1899, 9, 423.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 59, 497.

pelten Bindungen ist damit bei beiden Formen des Citrals festgelegt. Beide besitzen dieselbe Constitution:



Die beobachteten Unterschiede sind lediglich auf eine Raumisomerie zurückzuführen, welche durch die doppelte Bindung + bedingt ist.

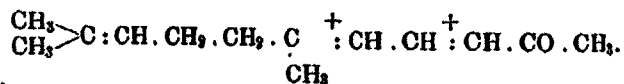
Das Citral b liefert quantitativ das Semicarbazon Schmp. 171° und giebt ein Cyanessigsäurecondensationsproduct vom Schmp. 95°.

Gegen Bisulfid verhalten sich Citral a und Citral b vollkommen gleich. Beide geben mit saurer Natriumbisulfidlösung normale krystallisirte Verbindungen, aus welchen sie sowohl durch Natronlauge, als auch durch Soda unverändert wieder abgeschieden werden. Beide¹⁾ gehen mit Natriumsulfid und Natriumbicarbonat quantitativ in die labilen Sulfonsäuren über, aus welchen Natronlauge die Aldehyde regenerirt. Bei dieser Spaltung der Sulfonsäuren findet dagegen eine theilweise Umwandlung der beiden Formen in einander statt, sodass in diesem Falle nicht wieder reines Citral a oder reines Citral b zurückgewonnen wird, sondern immer Gemische beider, deren Semicarbazone dann zwischen 135 und 140° schmelzen.

Der gleichmässige Uebergang von Citral a in Citral b und umgekehrt bewirkt indessen, dass das Citral, welches durch die krystallisirte Bisulfidverbindung und ein solches, welches mit Hilfe der labilen Sulfonsäure aus Lemongrasöl abgeschieden worden ist, trotz der in letzterem Falle eintretenden Umwandlungen gleichwohl dieselbe procentische Zusammensetzung an den beiden Citral-Configurationen zeigte.

Ein theilweiser Uebergang der beiden Formen des Citrals in einander findet auch bei der Spaltung ihrer Semicarbazone statt. Letztere erfolgt in einer Ausbeute von etwa 70 pCt. und ohne Cymol-Bildung, wenn man die Semicarbazone mit Ph talsäureanhydrid im Wasserdampfstromer erhitzt. Das aus den reinen Semicarbazonen, Schmp. 164° und 171°, abgespaltene Citral liefert in beiden Fällen das bekannte Semicarbazongemisch vom Schmp. ca. 135°.

Das Pseudojonon besitzt zwei Doppelbindungen, welche eine Cis-Trans-Isomerie bedingen können:



Ein Pseudojonon von dieser Structur kann demnach in vier verschiedenen, raumisomeren Formen auftreten, und das aus gewöhnlichem

¹⁾ Diese Berichte 81, 8297.

Citral dargestellte Pseudojonon kann ein Gemisch dieser vier möglichen Formen bilden. Von Letzteren sind je zwei durch die Raumisomerie des Citrals bedingt. — Tiemann¹⁾ weist bereits auf diese Möglichkeit hin, indem er schreibt: »Pseudojonon verhält sich gegen Semicarbazid genau wie Citral; in dem einen, wie in dem anderen Falle wird ein Gemenge isomerer Semicarbazone erhalten.« Aus diesem Gemenge konnte nun durch Umkrystallisiren nur eine kleine Quantität eines bei 142° schmelzenden Semicarbazons erhalten werden. Es zeigte sich dann, dass das aus reinem »Citral a« dargestellte Pseudojonon dieses Semicarbazon in guter Ausbeute gewinnen liess.

Reines Citral b liefert dagegen, wie jetzt festgestellt wurde, ein Pseudojonon, dessen Semicarbazon bei 143—144° schmilzt und von dem obigen verschieden ist. Das Gemisch dieser beiden Semicarbazone verhält sich genau wie das aus gewöhnlichem Pseudojonon erhaltene Semicarbazongemisch, dessen Schmp. zwischen 110 und 115° schwankt. Durch Umkrystallisiren wird aus dem künstlichen Gemisch nur das bei 142° schmelzende Semicarbazon gewonnen, während das bei 143—144° schmelzende in den Mutterlauge bleibt. Die Existenz der beiden anderen möglichen Pseudojononformen hat sich bis jetzt nicht nachweisen lassen.

Die Raumisomerie des Pseudojonons ist auf seine Umwandlung in Jonon indessen ohne jeden Einfluss. Wie dies bereits für das Pseudojonon aus Citral a²⁾ nachgewiesen ist, giebt auch dasjenige aus Citral b in derselben Weise und in gleicher Ausbeute, wie jenes, bei der Inversion mit verdünnter Schwefelsäure ein Gemenge von α -Jonon und β -Jonon, in welchem Ersteres vorwiegt, und bei der Inversion mit concentrirter Schwefelsäure in der Hauptsache β -Jonon, neben nur wenig α -Jonon. Die stereochemische Configuration des Pseudojonons übt demnach keinerlei Einfluss auf die Bildung von α -Jonon und β -Jonon bei der Inversion aus.

Citral b.

Die das Semicarbazon vom Schmp. 171° liefernde Modification b des Citrals hat die Eigenschaft, sich weniger schnell mit Cyanessigsäure zu condensiren als die Modification a, welche das Semicarbazon vom Schmp. 164° liefert. Diese Eigenschaft kann in folgender Weise zur Darstellung von annähernd reinem Citral b benutzt werden.

Je 200 g Citral, welches entweder durch die feste Bisulfitverbindung oder mittels der Natriumsulfit-Bicarbonat-Methode aus Lemongrasöl gewonnen war, wurden mit einer Lösung von 110 g Cyanessigsäure und 40 g Natron in 600 g Wasser bis zur Lösung geschüttelt. Diese Reaction ist bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 3 Minuten beendet. So fort nach der Lösung wird schnell zweimal ausgeäthert.

¹⁾ Diese Berichte 31, 844.

²⁾ Diese Berichte 32, 119.

der Aether mit Wasser gewaschen und abgedest. Es werden so 7—8 pCt. nicht an Cyanessigsäure gegangenes Citral erhalten, welches die Eigenschaften des Citrals b besitzt. Die Ausbeuten sind ziemlich gleichmässig und stimmen bei den auf beide Methoden isolirten Citralen überein. Die beschriebene Methode gestattet auch, einen Schluss auf den Procentgehalt des Citrals an Citral b zu ziehen, da beim Ansäuern der alkalischen, mit Aether ausgezogenen Flüssigkeit in quantitativer Weise die bei 122° schmelzende Citralidenoyanessigsäure a erhalten wird, dieselbe also nur noch Spuren der unten beschriebenen Citralidencyanessigsäure b, Schmp. 94°, enthalten kann.

Das auf obige Weise erhaltene Citral b wurde mit Wasserdampf übergetrieben und gesiedet. Der grösste Theil siedete nach zweimaligem Fractioniren unter 12 mm bei 102—104° (uncorr.).

Aus der festen Bisulfitverbindung mit Natronlauge oder Soda abgeschieden, siedete der Aldehyd unter 12 mm bei 102—104° (uncorr.).

Spec. Gewicht bei 19° 0.888; n_D 1.49001; α_D + 0°.

Der niedrige Sdp. des Citrals b (Citral a siedet unter 12 mm bei 110—112°) stimmt mit einer Beobachtung von Barbier und Bouveault¹⁾ überein, welche besonders leicht aus den niedrig siedenden Antheilen des Citrals das Semicarbazon vom Schmp. 171° erhalten haben.

Sowohl das nur gesiedete als das über die feste Bisulfitverbindung gereinigte Citral b gab, mit Semicarbazid-Natriumacetat-Lösung angesetzt, ein Semicarbazon, welches nach einmaligem Umkrystallisiren bei 171° schmolz, also nur Spuren der Modification a enthalten konnte.

Wie schon oben mitgetheilt ist, wurde bei der Spaltung des Semicarbazons das Gemisch der beiden raumisomeren Citrale, wie es das gewöhnliche Citral darstellt, erhalten.

Das Oxim des Citrals b bildet sich in quantitativer Weise beim Zusammenbringen einer wässrig-alkoholischen, mit Soda versetzten Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit dem Aldehyd. Das Oxim siedete unter 11 mm Druck bei 136—138°, dem niedrigeren Siedepunkt des Citrals b entsprechend, etwas niedriger als Citraloxim a (Sdp. 12 mm, 143—145°).

Citral b liefert nach der bekannten Methode in normaler Ausbeute eine Citrylidennaphtocinchoninsäure, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, je nach der Art des Erhitzens um 200° schmilzt. Das Gemisch dieses Präparates mit der aus Citral a dargestellten Naphtocinchoninsäure liess kaum eine Depression des Schmelzpunktes constatiren. Es ist zweifelhaft, ob in diesem Derivate die sterische Verschiedenheit der beiden Citrale zum Ausdruck gelangt.

¹⁾ Compt. rend. 121, 1159.

Citraliden-cyanessigsäure b.

Wird Citral b einige Zeit mit alkalischer Cyanessigsäurelösung geschüttelt, so geht dasselbe in Lösung. Das durch Ansäuern und Ausäthern gewonnene Product krystallisirte alsbald vollständig.

Die Citralidencyanessigsäure b rein krystallisirt zu erhalten, ist schwierig, da dieselbe in allen Lösungsmitteln, ausser Wasser, in welchem sie unlöslich ist, und Ligroin, sehr leicht löslich ist. In Benzol ist dieselbe bedeutend leichter löslich als die Citralidencyanessigsäure a¹⁾. Beim Umkrystallisiren aus Ligroin erhält man dieselbe zwar in schönen, büschelig angeordneten Nadeln, deren Schmelzpunkt jedoch durch geringe, sich ebenfalls aus dem Ligroin abscheidende, schmierige Beimengungen herabgedrückt wird. Der Schmelzpunkt wird gewöhnlich bei ca. 84° gefunden. Durch fractionirte Krystallisation aus Ligroin kann die Säure in schönen gelblichen Nadeln vom Schmp. 94—95° erhalten werden.

$C_{13}H_{17}NO_2$. Ber. C 71.28, H 7.76, N 6.89.

Gef. » 71.01, » 8.12, » 6.85.

Der Abbau des Citrals b wurde in der bekannten Weise ausgeführt. Bei der Oxydation zunächst mit Permanganat und sodann mit Chromsäure lieferte der Aldehyd in guten Ausbeuten Aceton, welches durch das bei 98° schmelzende *p*-Bromphenylhydrazon charakterisirt wurde, und Lävulinsäure, deren Phenylhydrazon bei 108° schmolz.

Bei der nach Verley ausgeführten Spaltung des Citrals b mit Pottaschelösung wurden über 50 pCt. des angewendeten Citrals an Methylheptenon, charakterisirt durch das bei 137—138° schmelzende Semicarbazon, erhalten.

100.0 g Citral b, in bekannter Weise mit Aceton condensirt, lieferten über 60 pCt. Rohpseudojonon. Das mittels der Natriumbisulfitmethode gereinigte Pseudojonon zeigte folgende Daten:

Sdp. 15 mm 146—150° (uncorr.), spec. Gew. 0.898 bei 18°, n_D 1.53446.

Das daraus dargestellte Semicarbazon schmolz roh bei ca. 120°, doch stieg der Schmp. beim Umkrystallisiren aus Alkohol ohne grosse Verluste an Substanz schnell auf 143—144°. Zum selben Ziele, und noch etwas rascher, gelangt man beim Umkrystallisiren aus Benzol und dann aus Alkohol. Eine Mischung dieses Semicarbazons mit dem Semicarbazon vom Schmp. 142°, welches aus dem gewöhnlichen Pseudojonon in geringer Menge und aus dem aus Citral a dargestellten Pseudojonon in glatterer Weise erhältlich ist, zeigt eine Depression des Schmp. auf 115—120°. Diese künstlich dargestellte Mischung verhält sich genau wie das Semicarbazongemisch, welches aus dem gewöhnlichen Pseudojonon erhalten wird.

¹⁾ Diese Berichte 31, 3329.

Da die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Semicarbazone vom Schmp. 142° und 143—144° in Alkohol und Benzo ziemlich gleich sind, ist es auch leicht verständlich, warum aus dem gewöhnlichen Pseudojonon, welches die Modification a doch in grösserer Menge enthält, das dieser Modification entsprechende Semicarbazon vom Schmp. 142° bei dem oftmaligen Umkrystallisiren nur in geringer Menge erhalten wird.

Das Semicarbazon vom Schmp. 143—144° unterscheidet sich von dem niedriger schmelzenden, ausser durch die Krystallform, dadurch, dass es an der Luft beständig ist und weiss bleibt, während das Letztere sich bald gelb färbt.

Analyse des Semicarbazons vom Schmp. 143—144°.

$C_{14}H_{22}N_3O$. Ber. C 67.47, H 9.24, N 16.66.

Gef. » 67.04, » 9.48, » 16.99.

Durch zwanzigstündiges Kochen mit fünfprocentiger Schwefelsäure wurde aus dem oben beschriebenen Pseudojonon in guter Ausbeute Jonon erhalten, in welchem das α -Jonon, welches neben wenig β -Jonon das wesentliche Inversionsproduct darstellt, durch das bei 142° schmelzende *p*-Bromphenylhydrazon nachgewiesen wurde.

Beim Invertiren mit concentrirter Schwefelsäure wurde mit einer Ausbeute von 50 pCt. β -Jonon, charakterisirt durch das Semicarbazon vom Schmp. 148°, erhalten.

Wie ersichtlich ist, verhält sich das aus Citral b gewonnene Pseudojonon bei der Inversion genau wie das aus Citral a¹⁾ gewonnene und wie gewöhnliches Pseudojonon. —

Da die Citraluntersuchung nunmehr so weit gediehen war, dass die beiden Raumisomeren in ungefährrer Weise quantitativ bestimmt werden konnten, wurde Citral verschiedener Herkunft und verschiedener Darstellungsweise auf seinen Procentgehalt an Citral a und b untersucht.

Lemongrasöl. 100.0 g Lemongrasöl wurden in der oben beschriebenen Weise mit alkalischer Cyanessigsäurelösung bis zur Lösung geschüttelt, dann wurde schnell ausgeäthert; der Aetherauszug hinterliess beim Verdunsten 27.0 g Oel.

Aus der alkalischen, ausgeätherten Flüssigkeit konnten durch Ansäuern und Ausäthern 105 g Citralidencyanessigsäure gewonnen werden, deren Schmelzpunkt, aus Benzol umkrystallisirt, bei 122° gefunden wurde und welche 73 g Citral a entsprechen.

Der 27 g betragende Aetherauszug wurde nun nochmals, und zwar eine Stunde lang, mit alkalischer Cyanessigsäurelösung geschüttelt. Mit Aether waren nunmehr noch 19 g ausziehbar, welche keinen Aldehyd mehr enthielten und aus Terpenen und Alkoholen bestanden.

¹⁾ Diese Berichte 82, 115.

Die durch Ansäuern und Ausäthern aus der wässrigen Flüssigkeit gewonnene, schnell erstarrte Citralidencyanessigsäure bestand, wie durch Umkrystallisiren aus Ligroin nachgewiesen wurde, aus der bei ca. 84° schmelzenden Citralidencyanessigsäure b. Lemongrasöl enthält also ca. 73 pCt. Citral a, ca. 8 pCt. Citral b und 19 pCt. Terpene und Alkohole. Ein dritter Aldehyd ist demnach im Lemongrasöl nicht vorhanden.

Mit Soda aus der festen Bisulfitverbindung abgeschiedenes Citral. Wird die feste Citralbisulfitverbindung mit Soda-lösung und viel Aether geschüttelt, so wird der grösste Theil des Citrals in Freiheit gesetzt; ein geringer Theil bildet mit dem vorhandenen Natriumsulfit die nur durch Natronlauge spaltbare labile Citraldihydrosulfonsäure; z. B. wurden aus 200 g fester Citralbisulfitverbindung durch Zersetzen mit Soda und viel Aether erhalten 71 g Citral, aus der wässrigen Flüssigkeit konnten mit Natronlauge noch 12 g Citral in Freiheit gesetzt werden.

In den obigen 71 g Citral wurden mittels der Cyanessigsäure-Methode 7 pCt. Citral b nachgewiesen. Eine gleiche Zusammensetzung zeigte sowohl das Citral aus Geraniol, als auch das Geraniol Stiehl's nach Entfernung von vorhandenen Unreinigkeiten.

Wird dagegen die Zersetzung der festen Citralbisulfitverbindung unter Anwendung der von Tiemann¹⁾ beschriebenen Versuchsbedingungen ausgeführt, welche zur Darstellung des Citrals a führten, so bleibt der grösste Theil des Citrals b neben Citral a als labile Citraldihydrosulfonsäure in der wässrigen Lösung, während anscheinend ziemlich reines Citral a in der Aetherlösung enthalten ist.

Aus dem so erhaltenen Citral a konnten indessen mittels der Cyanessigsäuremethode immer noch 2–3 pCt. Citral b isolirt werden.

Ueber das aus der labilen Citraldihydrosulfonsäure mittels Natronlauge in Freiheit gesetzte Citral sind bereits bei der Beschreibung der Darstellung des Citrals b die entsprechenden Angaben gemacht worden. Auch Stiehl's Citriodoraledehyd bestand aus 92 pCt. Citral a und ca. 8 pCt. Citral b.

Verbenaöl.

Durch die Veröffentlichung von Barbier²⁾ über das Citral aus Verbenaöl, dessen Verhalten der Verfasser verschieden von dem des Citrals aus Lemongrasöl findet, wurden wir veranlasst, das Verbenaöl in der beschriebenen Weise zu untersuchen. Die Untersuchung wurde mit Verbenaöl ausgeführt, welches von vertrauenswürdiger Seite bezogen war. Die Resultate der Untersuchung sind in der folgenden Abhandlung beschrieben.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Bull. soc. chim. 1899, 13, 635.

Das aus Grasse stammende Verbenöl enthielt 26 pCt. Citral. Das Letztere wurde sowohl mittels der festen Bisulfitverbindung, als mit der Natriumsulfit-Bicarbonat-Methode isolirt. Es zeigte folgende Daten:

Sdp. 15 mm 111–118° (uncorr.). Spec. Gew. bei 20° = 0.888.
no 1.48809. $n_D^{20} + 0^\circ$.

Das Semicarbazon, welches roh bei ca. 140° schmolz, lieferte beim mehrfachen Umkrystallisiren das Citralsemicarbazon vom Schmp. 171°, jedoch in merklich grösserer Ausbeute als Citral aus Lemongrasöl.

30 g des Aldehyds wurden in der beschriebenen Weise mit alkalischer Cyanessigsäurelösung geschüttelt und nach der Lösung schnell ausgeäthert. Mit Aether ausziehbar waren 7 g Aldehyd, dessen Semicarbazon nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 171° schmolz, welcher also zum grössten Theil aus Citral b bestand. Beim Ansäuern der alkalisch-wässrigen Flüssigkeit wurde in quantitativer Weise die Citralidencyanessigsäure vom Schmp. 122°, erhalten, welche dem Citral a entspricht.

Das aus Verbenöl isolirte Citral besteht demnach aus 17–20 pCt. Citral b und ca. 80 pCt. Citral a.

Chem. Lab. der Fabrik Haarmann & Reimer in Holz-
minden.

145. M. Kerschbaum: Ueber die aldehydischen Bestandtheile des Verbenöles und über Verbenen.

(Eingegangen am 22. März.)

Verbenöl ist nach den Literaturausweisen bis jetzt wenig bearbeitet worden. In dem Werke von E. Gildemeister und F. v. Hoffmann: »die ätherischen Oele«, sind einige Notizen über die Abstammung des Oeles und über Untersuchungen von Verbenöl verschiedener Herkunft gesammelt. Danach ist der Aldehydgehalt sehr schwankend, derselbe wurde zwischen 28–35 pCt. gefunden; in einem Falle (Schimmel & Co.) wurde der Aldehyd mittels der bekannten Citralidennaphtocinchoninsäure als Citral charakterisirt.

Neuerdings hat Barbier¹⁾ durch Aussieden von Verbenöl 65–70 pCt. eines Aldehydes erhalten, welcher nach Barbier zwar dieselben Abbauproducte wie Citral und das Citralsemicarbazon b, Schmp. 171°, liefert, dessen Oxim jedoch verschieden sei von dem des Citrals. Da die Wahrscheinlichkeit vorliegt, dass der von Barbier durch blosses Aussieden isolirte Aldehyd auch nichtaldehydische Bestandtheile von ähnlichem Siedepunkt wie Citral enthielt und dadurch

¹⁾ Bull. soc. chim. 1899, 13, 635.

der Siedepunkt des Oxims herabgedrückt wurde, schien eine Untersuchung der aldehydischen Bestandteile des Verbenaöls auf anderer Grundlage angezeigt.

Es kamen zwei verschiedene, im Handel befindliche Verbenaöle zur Untersuchung, welche in ihrer Zusammensetzung als verschieden sich erwiesen. Beide Öle waren nach der Versicherung der Bezugsquellen unverfälscht.

I. Verbenaöl, bezogen von Chiris-Grasse.

Ueber dieses Öl ist in der vorhergehenden Arbeit bereits kurz berichtet, doch sollen der Vollständigkeit halber hier die Resultate der Untersuchung noch einmal angeführt werden.

Das ziemlich dunkel gefärbte, dem Lemongrasöl ähnlich riechende Öl zeigte nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf folgende Constanten:

Spec. Gew. bei 17° 0.903, $\alpha_D - 12^\circ 30'$.

Zur Isolirung des Aldehyds Citral wurde die von Tiemann¹⁾ angegebene Methode verwendet: 500 g des Oeles wurden mit 900 g Natriumsulfid, 350 g Bicarbonat und 2500 g Wasser 2 Tage an der Maschine geschüttelt. Mit Aether waren dieser Mischung 370 g eines Oeles zu entziehen, welches, wie durch den Versuch erwiesen wurde, keinen Aldehyd mehr enthielt.

Durch Zersetzung der Sulfidlösung mit Natronlauge wurden 120 g Aldehyd erhalten.

Der Letztere wurde durch Uebertreiben mit Wasserdampf gereinigt und zeigte folgende Daten:

Siedepunkt 15 mm 111—113° (uncorr.). Spec. Gew. bei 20° 0.888, $n_D 1.48809$, $\alpha_D \pm 0^\circ$.

Diese Constanten stimmen mit denen des Citrals aus Lemongrasöl vollständig überein.

Der Aldehyd lieferte ein Semicarbazon, welches vor dem Umkrystallisiren bei 135—140° schmolz, dessen Schmelzpunkt sich jedoch durch Umkrystallisiren aus Alkohol auf 171° bringen liess. Man erhält also aus dem Aldehyd des Verbenaöls dasselbe Semicarbazongemisch, wie aus gewöhnlichem Citral, welches Verhalten darauf schliessen lässt, dass hier ebenso ein Gemisch der beiden, in der vorhergehenden Abhandlung schon beschriebenen, raumisomeren Formen des Citrals vorliegt wie im Citral aus Lemongrasöl. Es wurde jedoch die auch von Barbier angeführte Beobachtung gemacht, dass in diesem Falle die Ausbeute an dem höher schmelzenden Citralsemicarbazon (171°) grösser war, als beim Umkrystallisiren des aus gewöhnlichem Citral erhaltenen Semicarbazongemisches. Es rührt dieses Verhalten,

¹⁾ Diese Berichte 31, 3336.

wie durch die quantitative Bestimmung erwiesen wurde, von einem höheren Procentgehalt des Verbenaölcitrals an Citral b her.

Nach der zur Trennung von Citral a und b angegebenen Methode wurden 30 g des Aldehyds mit der berechneten Menge alkalischer Cyanessigsäurelösung bis zur Lösung geschüttelt und schnell ausgeäthert.

Mit Aether ausziehbar waren 7 g. Dieses Oel lieferte ein Semicarbazon, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren unter geringen Verlusten das Citralsemicarbazon vom Schmp. 171° lieferte, also grösstentheils aus Citral b bestand.

Beim Ansäuern der mit Aether extrahirten alkalischen Lösung wurde in quantitativer Ausbeute nach einmaligem Umkrystallisiren des erstarrten, 33 g betragenden Productes aus Benzol die Citraliden-cyanessigsäure a¹⁾ vom Schmp. 122° erhalten.

Das aus dem Aldehyd des Verbenaöls mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda erhaltene Oxim siedete unter 14 mm Druck glatt zwischen 147—149° (uncorr.) und erwies sich als identisch mit Citraloxim. Ein Oxim vom Sdp. 10 mm, 119—120°, wie dasselbe von Barbier beschrieben wurde, konnte nicht nachgewiesen werden.

Das untersuchte Verbenaöl enthält also: 26 pCt. Citral und 74 pCt. Terpene und Alkohole.

Das Citral enthält neben Citral a 17—20 pCt. Citral b.

Bei der Untersuchung des mittels der festen Bisulfitverbindung aus dem Verbenaöle isolirten Citrals ergaben sich dieselben Resultate; dasselbe bestand aus einem Gemenge der beiden raumisomeren Citrale in ungefähr demselben Verhältniss wie oben angegeben. Eine Umlagerung des Citrals aus Verbenaöl beim Uebergang in die Hydrosulfonsäure, wie dieselbe von Barbier angenommen wird, findet nicht statt.

II. Verbenaöl, aus spanischen Pflanzen destillirt, bezogen von Pillot et Denfert-Paris.

Das im Geruch von dem vorhergehenden Oele etwas verschiedene Verbenaöl zeigte nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf folgende Daten:

Spec. Gew. bei 17° 0.926, $\alpha_D + 2^\circ 45'$.

Diese Zahlen weichen von denen des vorhergehend beschriebenen Oeles beträchtlich ab.

3 kg des Verbenaöles lieferten mittels der auch bei Oel I angewendeten Natriumsulfitbicarbonatmethode durch Zersetzung der oft ausgeätherten Sulfitlösung mit Natronlauge 343 g Aldehyd.

¹⁾ Diese Berichte 31, 3324.

Das vor dem Zersetzen aus der Sulfidlösung mit Aether ausgezogene Oel enthielt keinen Aldehyd mehr und erwies sich als optisch inactiv.

Der Aldehyd zeigte nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf folgende Constanten:

Sdp. 18 mm, 113—117°. Spec. Gew. bei 20° 0.895, $[\alpha]_D + 20^\circ$.

Die optische Activität sowie das hohe spezifische Gewicht dieses Oeles liessen darauf schliessen, dass das unverkennbar darin enthaltene Citral mit einem optisch activen Körper, welcher ebenfalls eine labile Hydrosulfonsäure liefert, gemengt sei, und es gelang auch, diesen Körper zu isoliren. Zu diesem Zwecke wurde die 343 g wiegende Menge Oel mit der berechneten Menge alkalischer Cyanessigsäurelösung bis zur Lösung geschüttelt und sofort mehrmals ausgeäthert.

a) Beim Ansäuern der ausgeätherten alkalischen Lösung schied sich 376 g eines vollständig erstarrenden Oeles ab, welches beim Umkrystallisiren in quantitativer Ausbeute die Citralidencyanessigsäure vom Schmp. 122° lieferte.

b) Aetherauszug = 82 g, $[\alpha]_D + 51^\circ$.

Wie aus Vorversuchen hervorging, lieferte dieses Oel ein Semicarbazon, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht auf den Schmp. 171° gebracht werden konnte, und welches so gereinigt identisch war mit dem Citralsemicarbazon b vom Schmp. 171°. Beim öfteren Umkrystallisiren des rohen Semicarbazons aus Benzol wurde dagegen in geringer Menge ein Semicarbazon vom Schmp. 208—209° erhalten, welches offenbar dem das Citral verunreinigenden Körper angehörte.

Die 82 g betragende Menge Oel wurde nun nochmals mit alkalischer Cyanessigsäurelösung eine Stunde an der Maschine geschüttelt. Es waren nach dieser Operation mit Aether nur noch 31 g Oel ausziehbar. Dieses Oel bestand aus dem unten beschriebenen, optisch activen Keton, welches mit dem Namen »Verbenon« bezeichnet werden soll und welches entweder durch Sieden oder besser über das Semicarbazon rein erhalten werden konnte.

Die alkalische Lösung lieferte beim Ansäuern die dem Citral b angehörende Citralidencyanessigsäure vom Schmp. 94—95°¹⁾.

Verbenoöl II ist also von dem unter I beschriebenen Oel nicht nur durch seinen niedrigeren Citralgehalt verschieden, sondern auch durch den Gehalt eines optisch activen Ketons, welches in dem Letzteren nicht nachzuweisen war. Beiden Oelen gemeinsam ist die Thatsache, dass der in denselben enthaltene Aldehyd Citral ebenso wie Citral aus Lemongrasöl ein Gemisch ist der beiden als Citral a und Citral b bezeichneten Raumisomeren.

¹⁾ S. vorhergehende Abhandlung.

Verbenöl II enthält nach der obigen Untersuchung 13 pCt. Citral, ca. 1 pCt. Verbenon und 86 pCt. Alkohole und Terpene, deren Natur noch nicht aufgeklärt wurde.

Das Citral wiederum enthält, neben Citral a, 16—20 pCt. Citral b.

Verbenon.

Das aus Verbenöl II mittels der Natriumsulfitbicarbonatmethode isolirte und durch Schütteln mit alkalischer Cyanessigsäurelösung von Citral vollständig befreite Oel gab mit Semicarbazidnatriumacetatlösung sofort ein Semicarbazon, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 208—209° zeigte. Durch Spaltung des Semicarbazons mit Phtalsäureanhydrid und Wasserdampf wurde ein farbloses Oel erhalten, welches folgende Daten zeigte:

Siedepunkt unter 16 mm Druck 103—104° (uncorr.).

Spec. Gew. 0.974 bei 17°, n_D^{20} 1.49951, n_D^{25} + 66°.

Molekularrfraction gefunden	45.82
Für $C_{10}H_{16}O$ berechnet	45.80
» $C_{10}H_{16}O$ ohne $\frac{1}{2} H_2O$ berechnet	44.04
» $C_{10}H_{14}O$ berechnet	43.70
» $C_{10}H_{14}O$ $\frac{1}{2} H_2O$ berechnet	45.41

$C_{10}H_{16}O$. Ber. C 78.96, H 10.53.

$C_{10}H_{14}O$. » » 80.00, » 9.33.

Gef. » 78.38, » 10.89.

Dieses neue Keton Verbenon ist ein farbloses Oel von eigen- thümlichem, besonders beim Erwärmen hervortretendem, campher- und pfefferminz-fähnlichem Geruch. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, jedoch in allen Verhältnissen mischbar mit den gebräuchlichen organi- schen Lösungsmitteln. Permanganatlösung wird beim Schütteln mit einem Tropfen Verbenon sofort entfärbt. Eine Eisessiglösung des Ketons entfärbt Brom nicht.

Mit Aceton in alkalischer Lösung lässt sich der Körper nicht condensiren, statt des Condensationsproductes wird derselbe unverändert zurückerhalten. Alkalien lassen das Keton unverändert, beim Schütteln mit 20-proc. Natronlauge veränderte sich dasselbe nicht.

Semicarbazon des Verbenons.

Dasselbe bildet sich sehr leicht beim Zusammenmischen einer Semicarbazid-Natriumacetat-Lösung mit dem Keton und etwas Alkohol; es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 208—209°. In Alkohol ist das Semicarbazon leichter löslich als das ihm ähnliche Citralsemicarbazon vom Schmp. 171°, weshalb aus einer Mischung der beiden das Letztere leicht erhältlich ist; in Benzol ist es schwerer löslich als das Citralsemicarbazon.

$C_{11}H_{17}N_3O$. Ber. C 63.77, H 8.21, N 20.29.

$C_{11}H_{19}N_3O$. » » 63.16, » 9.09, » 20.09.

Gef. » 62.99, » 8.75, » 20.32.

Abbau des Verbenons.

Die folgenden Oxydationsversuche wurden sowohl mit nur durch Sieden wie mit über das Semicarbazon gereinigtem Verbenon ausgeführt; in beiden Fällen wurden dieselben Resultate erhalten.

5.0 g Verbenon wurden unter anfänglicher Eiskühlung mit 15.0 g Permanganat in 2-proc. Lösung oxydirt. Die noch nicht ganz entfärbte Lösung wurde mit einem Dampfstrom behandelt, wobei alsbald Entfärbung eintrat. In den zuerst übergehenden Antheilen konnten mit *p*-Bromphenylhydrazin-Eisessiglösung Spuren von Aceton nachgewiesen werden als Aceton-*p*-Bromphenylhydrazon vom Schmp. 97°. Es scheint sich demnach bei der Oxydation etwas Aceton gebildet zu haben.

Die heiss vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde eingedampft, angesäuert und ausgeäthert. Bei einer Portion wurden die im Aetherückstand befindlichen Säuren mit Kupferacetatlösung gekocht, es schied sich jedoch kein Kupfersalz ab. Das aus der nicht angesäuerten Kupferlösung mit Aether ausgeschüttelte Oel gab sofort das unten beschriebene Semicarbazon vom Schmp. 212°, während das Oel, welches durch Ausäthern der mit Schwefelsäure angesäuerten Kupferlösung erhalten wurde, sofort erstarrte und sich als die dem Semicarbazon zugehörige Ketonsäure erwies. Es wurde deshalb bei einer anderen Portion das Oel ohne Kupferacetatbehandlung mit Semicarbazid-Natriumacetat-Lösung versetzt und aus dem sich reichlich abscheidenden Semicarbazon die Ketonsäure durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern gewonnen.

Ketonsäure, $C_9H_{14}O_3$.

Ausser den Spuren Aceton wird bei der obigen Oxydation diese Säure in ausgezeichneter Ausbeute erhalten, sie scheint das einzige wesentliche Oxydationsproduct zu sein. Aus dem Semicarbazon in Freiheit gesetzt, krystallisirt dieselbe sofort und kann aus heissem Wasser leicht umkrystallisirt werden. Prismen vom Schmp. 127—128°, ohne Krystallwasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und Essigester, schwerer löslich in Benzol.

$C_9H_{14}O_3$. Ber. C 63.53, H 8.23.

Gef. » 62.92, » 8.58.

Die Ketonsäure ist in der Kälte ziemlich beständig gegen Permanganat, dasselbe wird erst in der Wärme reducirt. Brom wird in Eisessiglösung nicht entfärbt; es liegt also eine gesättigte Säure vor. Mit Bromnatron in alkalischer Lösung spaltet dieselbe sofort reich-

lich Bromoform ab unter Bildung einer Säure $C_8H_{12}O_4$; diese Reaction lässt auf eine Methylketonsäure schliessen.

Das Semicarbazon wird leicht auf die gewöhnliche Weise erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt, zeigt dasselbe den Schmp. 212° ; es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Sodalösung.

$C_{10}H_{17}N_3O_3$. Ber. C 52.86, H 7.49, N 18.50.
Gef. » 52.87, » 7.88, » 18.78.

Säure $C_8H_{12}O_4$ (Norpinsäure).

Die oben beschriebene Ketonsäure wurde in alkalischer Lösung mit Bromnatronlösung unter Eiskühlung versetzt bis zur stehenden Gelbfärbung. Nach Zusatz von etwas Bisulfit zur Entfernung von überschüssigem unterbromigsaurem Natrium wurde das gebildete Bromoform mit Aether entfernt, die alkalische Lösung angesäuert und ausgeäthert. Der Aetherrückstand erstarrte alsbald. Aus Wasser umkrystallisirt, bildet die Säure schöne prismatische Krystalle vom Schmp. $173-174^\circ$, welche leicht löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser sind. Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Kupferacetatlösung einen voluminösen Niederschlag. Gegen Permanganat ist die Säure selbst beim Kochen ungemein beständig. Bromlösung wird nicht entfärbt.

$C_8H_{12}O_4$. Ber. C 55.81, H 6.98.
Gef. » 55.69, » 7.38.

Diese Säure wurde als vollständig identisch befunden mit der von Baeyer¹⁾ aus der Pinsäure dargestellten Norpinsäure. Ein Vergleich der beiden einestheils aus Verbenon, anderentheils aus Pinonsäure über die Pinsäure erhaltenen Norpinsäuren liess keine Unterschiede erkennen. Der Schmelzpunkt einer Mischung der beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Säuren zeigte keine Depression.

Anilsäure. Wird die eben beschriebene Säure $C_8H_{12}O_4$ mit Acetylchlorid abgeraucht, dann mit Anilin kurz erhitzt und die sauren Producte mit Sodalösung aufgenommen, so erhält man beim Ansäuern der Sodalösung eine Anilsäure, welche aus Essigester in feinen Nadelchen krystallisirt und bei $212-213^\circ$ schmilzt.

$C_{14}H_{17}O_3N$. Ber. N 5.66. Gef. N 5.77.

Die nach Baeyer dargestellte Norpinsäure lieferte dieselbe Anilsäure vom Schmp. $212-213^\circ$.

Baeyer nimmt an, dass die Norpinsäure wahrscheinlich identisch ist mit einer Säure $C_8H_{12}O_4$ vom Schmp. $173-174^\circ$, welche Georg Wagner²⁾ durch Behandlung seiner Pinononsäure mit Bromnatron erhalten hat. Diese Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit dadurch, dass die aus Verbenon erhaltene Methylketonsäure ganz ähnliche

¹⁾ Diese Berichte 29, 1911.

²⁾ Diese Berichte 29, 882.

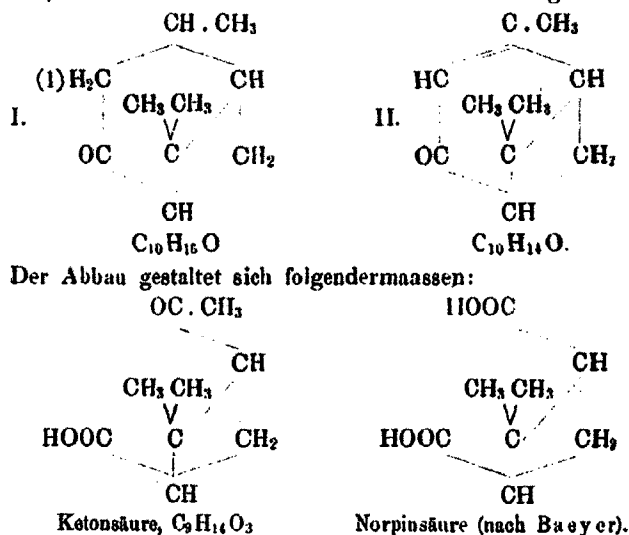
Eigenschaften aufweist, wie solche Wagner für die Pinonensäure angiebt; der Schmelzpunkt wurde 1–2° niedriger gefunden.

Ueber die Constitution des Verbenons.

Ueber die Ketonnatur des Verbenons dürften wohl keine Zweifel walten; das Verhalten bei der Condensation mit Aceton und mit Cyanessigsäure, die quantitative Spaltbarkeit des Semicarbazons, die bei Aldehyden noch nicht beobachtet wurde, sowie die Abbauprodukte lassen sich nur durch die Anwesenheit einer Ketongruppe erklären.

Die Frage, ob Verbenon ein gesättigter oder ungesättigter Körper, ob seine Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{14}O$ mit einer doppelten Bindung ist, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Während das Verhalten gegen Brom, welches nicht addirt wird, und die Analysen auf eine gesättigte Verbindung $C_{10}H_{16}O$ hinweisen, spricht andererseits die momentane Entfärbung von Permanganatlösung und vor allem die Bildung einer Hydrosulfonsäure, wie sie bei der Behandlung von Citral und neuerdings von Isomethylheptonon¹⁾, beides $\alpha\beta$ -ungesättigte Verbindungen, mit Natriumsulfit-Bicarbonatlösung beobachtet wurde, für die Anwesenheit einer doppelten Bindung.

Unter Zugrundelegung der von Baeyer für die Norpinsäure aufgestellten und in meisterhafter Weise bewiesenen Constitutionsformel und unter der Voraussetzung, dass bei der Bromnatronreaction keine Umlagerung eintritt, wie Tie mann eine solche beim Uebergang der Pinonensäure in Pinsäure mittels Bromnatronlösung annimmt, können für das Verbenon nur folgende 2 Constitutionsformeln in Betracht kommen, welche beide einen Vier- und einen Sechs-Ring enthalten:



¹⁾ Diese Berichte 33, 559.

Sollte später zweifellos constatirt werden, dass bei der Bildung der Pinsäure aus Pinen resp. aus Pinonsäure eine Umlagerung stattfindet, so würde damit auch die Constitution des Verbenons einer erneuten Discussion unterliegen.

Hervorzuheben ist noch, dass unter den Oxydationsproducten keine Pinsäure, welche durch ihr Kupfersalz leicht nachzuweisen ist, gefunden wurde, was der Fall hätte sein müssen, wenn bei Formel I die Ketongruppe die mit (1) bezeichnete Stelle einnehmen würde.

Der Nachweis der geringen Menge Aceton, welche auch bei der Oxydation des über das Semicarbazon gereinigten Verbenons auftrat, also nicht von Citral herrühren konnte, liess zuerst an eine pulegonartige Verbindung denken, doch schliesst die Beschaffenheit des Hauptproductes der Oxydation, der gesättigten Ketonensäure, $C_9H_{14}O_3$, eine solche Constitution aus. Vielleicht wird durch völlige Zertrümmerung eines kleinen Theiles des Ketons eine Spur Aceton gebildet.

Chemisches Laboratorium der Firma Haarmann & Reimer in Holzminden.

146. Heinrich Goldschmidt und Gustav Keppeler:
Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe.

(IV. Mittheilung¹⁾)

(Eingegangen am 26. März.)

Versuche über die Bildung von Oxyazokörpern.

Schon in der ersten Mittheilung über die Gesetze der Farbstoffbildung wurde die Theorie der Entstehung der Oxyazoverbindungen entwickelt. Es wurde damals an der Hand von Versuchen gezeigt, dass bei der Einwirkung von alkalischen Lösungen von Diazokörpern auf alkalische Phenollösungen nur die durch Hydrolyse aus den Alkalisalzen in Freiheit gesetzten Mengen Diazohydroxyd und Phenol mit einander reagiren. Ist die Concentration des in jedem Augenblick in der Lösung enthaltenen freien Phenols ξ , die des anwesenden Diazohydroxyds η , so ist die Reactionsgeschwindigkeit durch die Formel gegeben:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \xi \cdot \eta.$$

Die Werthe von ξ und η können nach dem Massenwirkungsgesetz aus der jeweiligen bestehenden Concentration von Phenolsalz, Diazosalz und freiem Alkali berechnet werden. Die früheren Versuche wurden mit Diazobenzolsulfosäure und *m*-Kresol resp. *o*-Kresol an-

¹⁾ Frühere Mittheilungen: Diese Berichte 80, 670, 2075; 82, 355.

gestellt. Wir haben nun, um die Gültigkeit der Theorie unter veränderten Versuchsverhältnissen zu prüfen, zunächst die

Einwirkung von Diazobenzolnatrium auf β -Naphtholnatrium geprüft. Die Reaction verläuft in diesem Falle nach der Gleichung: $C_6H_5.N_2.ONa + C_{10}H_7.ONa + H_2O = C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.OH + NaOH$.

Da der entstehende Farbstoff, das Benzolazo- β -naphthol, keine sauren Eigenschaften besitzt, werden im Gegensatz zu den früher untersuchten Reactionen, bei denen nur ein Molekül Natron entsteht, zwei Moleküle Natron in Freiheit gesetzt. Dies muss bei Aufstellung der Gleichungen für die Hydrolyse berücksichtigt werden.

Wenn a die Anfangsconcentration des Naphtholnatriums, resp. des Diazobenzolnatriums ist, x der nach der Zeit t in Farbstoff verwandelte Antheil derselben und b das überschüssige Alkali, so ergibt sich ξ , die Concentration des freien Phenols aus der Gleichung:

$$\frac{\text{Phenol} \times \text{freies Natron}}{\text{Phenolsalz} \times \text{Wasser}} = \text{Const.}$$

Die Menge des freien Natrons setzt sich zusammen aus ξ , der dem freien Phenol entsprechenden Natronmenge, aus b , dem von Anfang an vorhandenen Ueberschuss und aus $2x$, denn zwei Moleküle Natron entstehen bei der Bildung von einem Molekül Farbstoff.

Die Menge des Phenolsalzes ist $a - x - \xi$, d. h. die noch nicht in Farbstoff verwandelte Menge des Salzes vermindert sich um den hydrolytisch gespaltenen Antheil. Man erhält also die Gleichung:

$$\frac{\xi(\xi + b + 2x)}{a - x - \xi} = x_1 \quad \xi = \frac{x_1(a - x - \xi)}{\xi + b + 2x}$$

x_1 ist die hydrolytische Constante des Phenolsalzes. In gleicher Weise erhält man für den hydrolytisch gespaltenen Antheil des Diazobenzolnatriums, das freie Diazobenzolhydroxyd, η :

$$\eta = \frac{x_2(a - x - \eta)}{\eta + b + 2x}$$

worin x_2 die hydrolytische Constante des Diazobenzolnatriums bedeutet. Durch Einsetzen der Werthe von ξ und η in die Geschwindigkeitsgleichung erhält man in ähnlicher Weise, wie in der ersten Mittheilung gezeigt wurde, die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(a - x)^2}{(2x + b)^2}$$

worin K das Product $k \cdot x_1 \cdot x_2$ bedeutet, also das Product der wahren Geschwindigkeitsconstante mit den beiden hydrolytischen Constanten. Durch Integration gewinnt man den Ausdruck

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{(2a + b)^2}{a} \cdot \frac{x}{a - x} - 4(2a + b) \ln \frac{a}{a - x} + 4x \right\} \quad (1).$$

Nach dieser Gleichung wurden die folgenden Versuche berechnet.

Bei der Darstellung des Diazobenzolchlorids wurde stets darauf geachtet, dass das Präparat neutral reagirte. Die Lösung des Diazo-

benzonnatriums wurde so bereitet, dass das Chlorid in Eiswasser gelöst und die Lösung in die stark abgekühlte Natronlauge eingetragen wurde. Die Mischung wurde auf 200 ccm verdünnt, auf die Temperatur 0° gebracht und dann in die auf das Volumen von 300 ccm verdünnte und auch auf 0° abgekühlte Lösung des β -Naphtholnatriums, die durch einen Rührer in lebhaftere Bewegung versetzt war, rasch eingegossen. Die Proben mussten meist in sehr kurzen Intervallen herauspipettiert werden, da die Reaction sehr rasch verläuft. Aus diesem Grunde mussten auch grössere Ueberschüsse an Natron, die einen verlangsamenden Einfluss ausüben, verwendet werden. Die Proben wurden in stark abgekühlte, verdünnte Schwefelsäure eingetragen, wodurch die Reaction zum Stillstand kam. Die Menge des noch unangegriffenen Diazokörpers wurde durch Messung des beim Verkochen auftretenden Stickstoffs in bekannter Weise bestimmt. In den folgenden Tabellen bedeutet a die Normalität des Diazokörpers und des Naphtholnatriums, b die Normalität des Ueberschusses an Natron über die zur Bildung des Diazobenzonnatriums und des Naphtholnatriums nöthige Menge. a-x ist die nach der Zeit t noch vorhandene Concentration des Diazokörpers. Die Procente Diazostickstoff sind auf die Menge des angewandten Diazobenzolchlorids (Stickstoffgehalt 19.93 pCt.) bezogen. Jede Versuchsreihe wurde zweimal ausgeführt, da bei der Zersetzlichkeit des Diazobenzonnatriums Fehler leicht vorkommen konnten.

Tabelle 1.

$$a = 0.04 \quad b = 0.4 = 10a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
3	8.94	0.0179	1.88
7	6.11	0.0123	1.55
12	3.76	0.0075	1.81
20	2.25	0.0045	2.06
35	1.38	0.0028	2.07
			Mittel: 1.87

Tabelle 2.

$$a = 0.04 \quad b = 0.4 = 10a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
3	9.67	0.0194	1.60
6	6.55	0.0131	1.59
12	3.48	0.0070	1.99
20	2.19	0.0044	2.12
35	1.16	0.0029	1.94
			Mittel: 1.85

Tabelle 3.

$$a = 0.04 \quad b = 0.8 = 20a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	11.57	0.0232	2.43
10	9.22	0.0185	1.99
20	5.66	0.0114	2.27
35	3.86	0.0074	2.27
55	2.71	0.0054	2.10
			Mittel: 2.28

Tabelle 4.

$$a = 0.04 \quad b = 0.8 = 20a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	13.50	0.0271	(1.58)
10	10.81	0.0217	(1.42)
20	5.66	0.0114	2.27
35	3.48	0.0070	2.48
55	2.33	0.0047	2.53
			Mittel: 2.42

Tabelle 5.

$$a = 0.03 \quad b = 0.8 = 10a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	8.20	0.0330	2.71
10	6.17	0.0248	2.14
20	3.21	0.0139	2.66
35	2.03	0.0081	2.66
			Mittel: 2.54

Tabelle 6.

$$a = 0.08 \quad b = 0.8 = 10a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	7.30	0.0294	(3.25)
11	5.52	0.0220	2.31
20	3.40	0.0136	2.47
36	2.15	0.0086	2.42
			Mittel: 2.41

Tabelle 7.

$$a = 0.08 \quad b = 1.6 = 20a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	10.94	0.0440	(5.55)
10	10.51	0.0422	3.02
20	8.60	0.0346	2.26
35	6.13	0.0246	2.26
55	4.38	0.0175	2.31
			Mittel: 2.47

Tabelle 8.

$$a = 0.08 \quad b = 1.6 = 20a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	12.56	0.0496	(4.09)
15	8.25	0.0332	(3.25)
30	6.14	0.0246	2.63
50	4.11	0.0165	2.75
75	2.94	0.0118	2.80
			Mittel: 2.73

Versuche mit geringerem Natronüberschuss verliefen zu schnell, als dass Messungen vorgenommen werden konnten. Als a gleich 0.04 und b gleich 5a angewandt wurde, war in 5 Minuten der Stickstoffgehalt schon auf $2\frac{1}{2}$ pCt. gesunken.

Die Ergebnisse der oben mitgetheilten Versuchsserien schliessen sich den in der ersten Mittheilung beschriebenen, die sich auf die Kuppelung von m- und o-Kresol mit Diazobenzolsulfosäuren bezogen, an. Die Constanten wachsen etwas mit Vergrößerung des Alkaligehaltes. Die in der Geschwindigkeitsgleichung enthaltene Forderung, dass Vergrößerung des Alkaliüberschusses die Umsetzung verlangsamen muss, tritt scharf hervor. Vergleicht man z. B. die dritte Reihe in Tabelle 2 mit der vierten in Tabelle 4, so findet man, dass einmal der Stickstoffgehalt von 3.48 pCt. in 12 Minuten, das andere Mal der beinahe gleich grosse von 3.43 pCt. in 35 Minuten erreicht wird. Im zweiten Fall ist der Natrongehalt verdoppelt. Berechnet man aus Gleichung (1) unter Zugrundelegung der mittleren Constante 2 die Zeiten, die nöthig sind, um den Stickstoffgehalt von 3.45 pCt. zu erreichen, so findet man für die Concentrationsverhältnisse von Tabelle 2 12 Minuten, für die von Tabelle 4 36 Minuten.

Bei der in der ersten Mittheilung entwickelten Gleichung für die Geschwindigkeit der Bildung von alkalilöslichen Oxyazokörpern zeigte

es sich, dass eine Vergrößerung der Concentration der Farbstoffcomponenten eine Verlangsamung der Farbstoffbildung bedingt. Dasselbe geht auch aus unserer Gleichung (1) hervor. Wenn das Verhältniss $\frac{a}{b}$ constant ist, so ist die zur Umsetzung desselben Procentsatzes der Componenten nöthige Zeit der Concentration a proportional. Je grösser also die Concentration der Componenten ist, um so längere Zeit braucht die Farbstoffbildung. Dies bestätigt sich auch aus unseren Versuchen. In den Tabellen 3 und 4 ist $a = 0.04$, $b = 0.8$, in den Tabellen 7 und 8 ist $a = 0.08$, $b = 1.6$. In beiden Fällen ist also das Verhältniss $\frac{a}{b}$ gleich $\frac{1}{20}$. Sucht man die Zeit t_1 auf, die zur Umsetzung von 50 pCt. nöthig ist, so erhält man aus Gleichung (1):

$$t_1 = \frac{1}{K} (22^2 a - 2.77 \times 22a + 2a) = \frac{425}{K} a.$$

Wählt man für K den aus diesen Versuchen sich ergebenden Mittelwerth 2.4, so ist die für $a = 0.04$ sich ergebende Zeit 7.1 Minuten, für $a = 0.08$ berechnet sich die halbe Umsetzungszeit zu 14.2. Auf graphischem Wege findet man aus unseren Versuchen die Zeiten 7.4 und 14.7 Minuten. Die Forderungen der Theorie sind demnach in diesem Punkte vollständig erfüllt.

Einwirkung von Diazobenzolnatrium auf *m*-Kresolnatrium.

Diese Versuche wurden angestellt, um die Bildungsgeschwindigkeit eines alkalilöslichen Oxyazokörpers aus Diazobenzolnatrium zu studiren. Da in diesem Falle nur ein Molekül Natron in Freiheit gesetzt wird, kommt dieselbe Gleichung zur Anwendung, die in der ersten Mittheilung für die Reaction von Diazobenzolsulfosäure auf *m*- und *o*-Kresol in alkalischer Lösung aufgestellt wurde:

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{(a+b)^2}{a} \cdot \frac{x}{a-x} - 2(a+b) \ln \frac{a}{a-x} + x \right\} \quad (2).$$

Bei der Reaction von Diazobenzolnatrium und *m*-Kresol konnte die Bildung eines Disazokörpers störend wirken. Bekanntlich haben Noelting und Kohn¹⁾ die gleichzeitige Bildung von Benzoldisazometakresol bei der Darstellung von Benzolazo-*m*-kresol beobachtet. Indessen verläuft die Reaction bei Anwendung kleiner Concentrationen der Componenten glatt. Erst bei grösser gewählten Concentrationen treten Störungen auf. Die Anordnung der Versuche war dieselbe, wie beim Arbeiten mit β -Naphtol. Die Versuchstemperatur war, wie bei den Versuchen mit β -Naphtol, 0°.

¹⁾ Diese Berichte 17, 366.

Tabelle 9.

$$a = 0.04 \quad b = 0.4 = 10a.$$

in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
8	12.48	0.0250	0.88
8	7.98	0.0160	0.84
16	4.78	0.0096	0.88
26	2.55	0.0051	(1.20)
			Mittel: 0.84

Tabelle 10.

$$a = 0.04 \quad b = 0.8 = 20a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	14.66	0.0294	1.19
10	11.76	0.0234	0.99
20	8.25	0.0166	1.10
35	5.61	0.0133	1.24
60	2.81	0.0056	(1.73)
			Mittel: 1.13

Tabelle 11.

$$a = 0.05 \quad b = 0.4 = 8a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
8	11.72	0.0294	0.79
8	6.25	0.0157	0.96
15	4.19	0.0105	0.90
30	2.55	0.0064	0.85
			Mittel: 0.87

Soweit stimmen die Versuche befriedigend mit der Theorie überein. Die Forderungen der Gleichung, die sich auf die Abhängigkeit der Umsetzungszeit von den Concentrationen der Farbstoffcomponenten und des überschüssigen Natrons beziehen, sind alle erfüllt, wie man sich leicht überzeugen kann. Sobald aber grössere Concentrationen gewählt werden, macht sich die Bildung des Diazokörpers störend geltend. Ein Beispiel bietet die folgende Versuchreihe:

Tabelle 12.

$$a = 0.08 \quad b = 1.6 = 20a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	16.21	0.0651	1.38
10	12.00	0.0481	2.2
20	6.14	0.0261	3.8
40	1.28	0.0049	13.2

Ob die Bildung des Disazokörpers die einzige Ursache der Störung ist, wird sich erst durch weitere Versuche ergeben können. Die Geschwindigkeit der Bildung des Disazokörpers aus der Monazoverbindung soll gelegentlich gemessen werden.

Einwirkung von syndiazobenzolsulfosaurem Natrium
auf *m*-Kresolnatrium.

Darüber liegen schon Versuche vor, über die in der ersten Mittheilung berichtet ist. Wir haben einige deraelben wiederholt und weiter die Gültigkeit der Theorie bei Anwendung grösserer Concentrationen untersucht. Ferner wurde geprüft, ob Zusatz einer grösseren Menge Chlorkalium einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Die Ausführung dieser Versuche geschah in gleicher Weise, wie bei den anderen Combinationen. Die Versuchstemperatur war 0°. Die Berechnung erfolgte, da ein alkalilöslicher Farbstoff entsteht, nach Gleichung (2). Der Stickstoffgehalt wurde von 15.22 pCt. (Gehalt der Diazobenzolsulfosäure) ab gerechnet.

Tabelle 13.

$$a = 0.04 \quad b = 0.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	3.80	0.0100	0.0078
10	2.46	0.0065	0.0095
20	1.53	0.0040	0.0101
30	1.18	0.0031	0.0103
			Mittel: 0.0095

Tabelle 14.

$$a = 0.04 \quad b = 0.08 = 2a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	11.98	0.0315	0.0097
10	10.00	0.0265	0.0101
20	7.74	0.0203	0.0102
35	5.74	0.0177	0.0110
55	4.80	0.0113	0.0116
			Mittel: 0.0105

Die unter den gleichen Bedingungen ausgeführten Versuchsreihen 18 und 15 der ersten Mittheilung ergaben für K die Mittelwerthe 0.0099 und 0.0104, stimmen also mit den neuen Versuchen vollständig überein. In der folgenden Versuchsreihe ist eine grössere Concentration angewandt, das Verhältniss von a und b ist gleich geblieben.

Tabelle 15.
 $a = 0.08$ $b = 0.16 = 2a$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	$a - x$	K
5	12.98	0.0682	0.0119
10	11.90	0.0626	0.0100
20	10.21	0.0536	0.0094
35	8.17	0.0480	0.0108
55	6.86	0.0334	0.0114

Mittel: 0.0106

In den Tabellen 14 und 15 tritt das Gesetz, dass bei gleichem Verhältniss $\frac{a}{b}$ die Reaction um so langsamer verlaufen muss, je grösser a ist, wieder deutlich hervor. $\frac{a}{b}$ ist in beiden Reihen gleich $\frac{1}{2}$, aus Tabelle 14 sehen wir, dass bei der Concentration 0.04 der Stickstoffgehalt in 10 Minuten auf 10 pCt. sinkt, während bei der Concentration 0.08, wie aus Tabelle 15 hervorgeht, 20 Minuten nöthig sind, um den Stickstoffgehalt auf 10.21 pCt. herunter zu bringen.

In der folgenden Reihe ist der Einfluss eines Salzzusatzes auf die Geschwindigkeit der Farbstoffbildung untersucht. Wie zu erwarten war, ist ein solcher Zusatz ziemlich wirkungslos.

Tabelle 16.
 $a = 0.04$ $b = 0.08 = 2a$ $KCl = 0.16$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	$a - x$	K
10	10.71	0.0281	0.0079
20	8.23	0.0216	0.0088
35	6.57	0.0173	0.0084
56	5.12	0.0135	0.0085
80	3.71	0.0098	0.0101

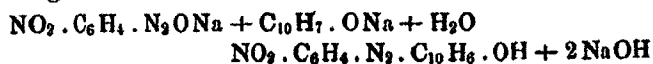
Mittel: 0.0087

Wir haben auch einige Versuche über die Kuppelung von Thy-mol mit Diazobenzolnatrium und mit syndiazobenzolsulfosaurem Natrium vorgenommen. Erstere Reaction verläuft selbst bei grossem Ueberschuss an Alkali so rasch, dass eine halbwegs genaue Ge-

geschwindigkeitsmessung unmöglich war. Bei den Versuchen mit Diazobenzolsulfosäure trat die Eigenthümlichkeit auf, dass zwar in den einzelnen Versuchsreihen leidlich gute Constanten erzielt wurden, aber bei Concentrationsänderungen blieben die K-Werthe nicht dieselben. Sie stiegen vielmehr, je grösser a und b gewählt wurden. Der Grund hierfür dürfte darin liegen, dass Thymol eine so schwache Säure ist, dass die Vernachlässigung des hydrolysirten Theils des Natriumsalzes gegen den nicht hydrolysirten, wie sie bei Ableitung der Geschwindigkeitsgleichung vorgenommen wurde, nicht mehr statthaft ist. Zu einer genaueren Berechnung der Versuche ist es nöthig, die Affinitätsgrösse des Thymols zu kennen, doch sind bisher noch keine Angaben über diese Grösse veröffentlicht.

Versuche mit »Nitrosaminroth«.

Es schien uns von Interesse, die Kuppelung eines Isodiazokörpers mit einem Phenol zu untersuchen. Wir bedienten uns hierzu des *p*-Nitroisodiazobenzolnatriums, von dem uns ein sehr reines Präparat durch die Liebenswürdigkeit der Direction der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zur Verfügung gestellt war. Wie Schraube und Schmidt¹⁾ gefunden haben, vermag dieses »Nitrosaminroth« mit einer alkalischen β -Naphthollösung Farbstoff zu bilden, wenn auch nur sehr langsam. Diese Reaction, die durch die Gleichung



ausgedrückt wird, haben wir auf ihre Geschwindigkeit untersucht, und zwar bei 20°. Die Anordnung war eine ähnliche, wie bei den oben beschriebenen Versuchen, nur wurde die Mischung der Nitrosaminroth- und β -Naphtholnatrium-Lösung in gut verschlossenen Flaschen in den Thermostaten gebracht, um die Einwirkung der Kohlensäure möglichst zu vermeiden. Bei der Langsamkeit der Umsetzung konnte auf die Anbringung eines Rührwerkes verzichtet werden. Die Proben wurden, wie gewöhnlich, in abgekühlte Schwefelsäure eingetragen. Bei der Bestimmung des Diazostickstoffs musste auf die grosse Beständigkeit der Nitrodiazokörper Rücksicht genommen werden. An dem Zersetzungskölbchen war ein Scheidetrichter angebracht, aus dem nach dem Vertreiben der Luft durch Kohlensäure eine Lösung von Kupferchlorür in die zu zersetzende Lösung eingelassen wurde. So ging die Stickstoffentwicklung schnell und vollständig von statten, während ohne Zusatz des Cuprosalzes selbst bei langem Kochen der Stickstoff nicht vollständig ausgetrieben wurde, es sei denn, dass eine sehr concentrirte Schwefelsäure angewendet wurde. Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte, da der entstehende Farbstoff in

¹⁾ Diese Berichte 27, 514.

Alkali unlöslich ist, nach Gleichung (1). Als Zeiteinheit wurde, wie bei den früheren Versuchen, die Minute gewählt. Die Stickstoffprocente sind von 13.52 ab, dem Procentgehalt von $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$ gerechnet.

Tabelle 17.

$$a = 0.03 \quad b = 0.$$

t in Stunden	Procente Diazostickstoff	a - x	K
19.8	9.75	0.0216	0.000018
46.8	7.86	0.0174	0.000024
75.8	6.71	0.0149	0.000031
118.8	5.52	0.0122	0.000044
169.8	4.45	0.0099	0.000059
288	3.85	0.0085	0.000060

Tabelle 18.

$$a = 0.04 \quad b = 0.$$

t in Stunden	Procente Diazostickstoff	a - x	K
22	10.09	0.0298	0.000012
46	8.52	0.0252	0.000020
73	7.14	0.0210	0.000028
112	6.28	0.0186	0.000037
169	4.86	0.0143	0.000040
249	4.35	0.0128	0.000058

Tabelle 19.

$$a = 0.03 \quad b = 0.03 = a.$$

t in Stunden	Procente Diazostickstoff	a - x	K
29	11.95	0.0265	0.000032
71	9.36	0.0208	0.000061
102	8.10	0.0180	0.000068
172	6.94	0.0154	0.000076

Tabelle 20.

$$a = 0.04 \quad b = 0.04 = a.$$

t in Stunden	Procente Diazostickstoff	a - x	K
38.3	11.35	0.0351	0.000032
70	10.68	0.0314	0.000040
120	9.16	0.0271	0.000050
290	6.04	0.0178	0.000086
441	4.90	0.0145	0.000084

Betrachtet man die Werthe von K in den einzelnen Tabellen, so findet man, dass von einer Constanz derselben nicht die Rede ist. Vielmehr steigen die K -Werthe in allen Reihen continuirlich mit der Zeit an. Vergleicht man aber die zusammengehörigen Tabellen 17 und 18, 19 und 20, so sieht man, dass das Ansteigen der K -Werthe gleichmässig erfolgt. Construiert man Curven, indem man die Zeiten als Abscissen, die Werthe von $a - x$ als Ordinaten aufträgt, so lässt sich die Abhängigkeit der Umsetzungszeit von der Concentration bequem feststellen. Um 25 pCt. der möglichen Farbstoffmenge zu erhalten, sind in Reihe 17 16.8 Stunden, in Reihe 18 22 Stunden nothwendig. Diese Zahlen stehen im Verhältniss 3 : 4, also im Verhältniss der in beiden Reihen angewandten Concentrationen. Dasselbe Resultat ergibt sich, wenn man die zum Umsatz von 25 pCt. nöthige Zeit für die Versuchsreihen 19 und 20 aufsucht. In diesen ist das Verhältniss von $2a + b$ gleichfalls $\frac{3}{4}$. In der ersten Reihe ist die Umsetzung des vierten Theils der Componenten in 60 Stunden, in der zweiten Reihe in 84 Stunden vollendet. Das für die Bildungsgeschwindigkeit der Oxyazofarbstoffe abgeleitete Gesetz, dass die Umsetzungszeit der Concentration der Componenten proportional ist, bestätigt sich demnach auch für den Fall, dass ein Isodiazokörper an der Reaction theilhaftig ist. Die Verlangsamung der Umsetzung durch einen Alkaliüberschuss tritt gleichfalls deutlich hervor. Im Grossen und Ganzen scheinen also bei Anwendung von Isodiazokörpern dieselben Verhältnisse vorzuliegen, wie bei der Kuppelung von Phenolsalzen mit normalen Diazometallverbindungen, d. h. der hydrolysirte Antheil des Naphtolsalzes reagirt mit dem durch Hydrolyse in Freiheit gesetzten Diazohydroxyd. Dieser Antheil kann nach den Untersuchungen von Hantzsch und A. Engler¹⁾ nur sehr klein sein, was die Langsamkeit der Farbstoffbildung unter diesen Bedingungen erklärt. Unexplärt bleibt nur das Ansteigen der Constanten in den einzelnen Reihen.

Wir haben selbstverständlich auch andere Möglichkeiten in's Auge gefasst. So könnte z. B. die Reaction zwischen dem hydrolysirten Antheil des Phenolsalzes und dem Isodiazosalz als solchem sich abspielen. In diesem Fall käme man aber zu einer Gleichung für die Umsetzungsgeschwindigkeit, die derjenigen, welche für die Bildung der Amidoazokörper abgeleitet wurde, analog wäre. Diese bedingt aber die Unabhängigkeit der Umsetzungszeit von der Concentration, was im Widerspruch mit dem Experiment ist. Eigenthümlicherweise erhält man in allen vier Reihen, besonders aber in den ohne Natronüber-

¹⁾ A. Hantzsch und A. Engler, diese Berichte 32, 1710.

schluss angeführten, leidliche Constanten, wenn man die Versuche nach der Formel

$$K = \frac{1}{t} \left\{ (2a + b) \ln \frac{a}{a-x} - 2x \right\}$$

berechnet. Diese Formel ist analog derjenigen, welche in der dritten Mittheilung für die Farbstoffbildung im heterogenen System abgeleitet wurde. Sie ist unter der Voraussetzung entwickelt, dass der eine der reagirenden Stoffe sich mit dem hydrolytisch gespaltenen Antheil an der Reaction betheiligt, während der andere mit constanter Concentration, die in obiger Formel in K einbezogen wäre, einwirkt. Einestweilen lässt sich aber nicht einsehen, wie in dem von uns studirten Fall derartige Verhältnisse eintreten könnten.

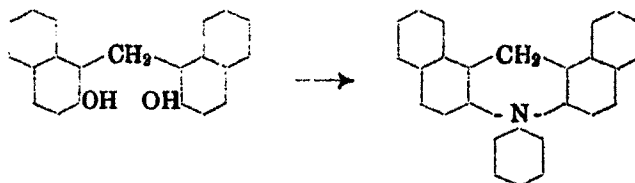
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

147. F. Ullmann und E. Naef: Ueber Synthesen in der Naphtacridinreihe. I. 2'-Methyl-1.2-Naphtacridin.

(Eingegangen am 23. März.)

Allgemeiner Theil.

Der Wunsch, die am Acridinstickstoff phenylirten Acridiniumverbindungen darzustellen, bildete die Veranlassung zu den im Folgenden beschriebenen, allgemeinen Synthesen von Naphtacridinderivaten. Von der Voraussetzung ausgehend, dass β, β -Dinaphtol mit Ammoniak unter Bildung von Dinaphtocarbazol in Reaction tritt, mit Anilin dagegen ein am Stickstoff phenylirtes Dinaphtocarbazol bildet¹⁾, ersetzen wir das β, β -Dinaphtol durch β, β -Dioxydinaphtylmethan, welches beim Behandeln mit Anilin in die entsprechende Hydroacridiniumverbindung umgewandelt werden sollte:



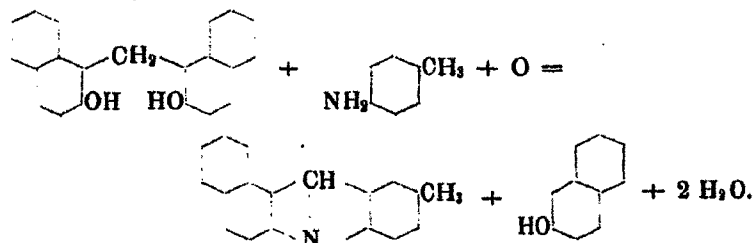
Die Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Dioxydinaphtylmethan verlief allerdings nicht in der erwarteten Weise, sondern es erfolgte Bildung von Dinaphtoxanthen und Diphenyldiaminodinaphtylmethan²⁾,

¹⁾ Diese Berichte 15, 2173.

²⁾ D. R.-P. 75765.

neben äusserst geringen Mengen eines Acridinderivates. Das salzsaure Anilin wirkte also theils als wasserentziehendes Mittel, theils in normaler Weise auf das β -Naphtholderivat ein.

Ganz anders geht aber die Reaction vor sich, wenn das salzsaure Anilin durch salzsaures *p*-Toluidin ersetzt wird. Es bildete sich als Hauptproduct ein gelber, basischer Körper von ausgesprochenem Acridinecharacter, der ebenfalls nicht die gesuchte Verbindung ist, sondern Methylnaphhtacridin. Das Dioxydinaphthylmethan wird bei der Einwirkung von salzsaurem *p*-Toluidin unter Abspaltung von β -Naphthol zuerst in Methylhydronaphhtacridin verwandelt, das durch Oxydation in das entsprechende Acridinderivat übergeht.



Diese völlig unerwartete Spaltung des Dioxydinaphthylmethans veranlasste uns, auf ein Gemenge von β -Naphthol und *p*-Toluidin direct Formaldehyd (Trioxymethylen) einwirken zu lassen, wobei in der That das im Vorstehenden erwähnte Methylnaphhtacridin entsteht.

Da nun Methylnaphhtacridin sich bildet, wenn man

1. Formaldehyd mit β -Naphthol verbindet und auf das Reactionsproduct *p*-Toluidin einwirken lässt;
2. aus einem Gemenge von β -Naphthol, *p*-Toluidin und Formaldehyd,

so lag der Schluss nahe, dass dasselbe Acridin sich auch bilden würde durch Behandeln der aus Formaldehyd und *p*-Toluidin entstehenden Reactionsproducte mit β -Naphthol.

Diese Schlussfolgerung wurde auch durch die Versuche bestätigt, indem

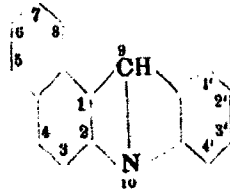
3. Methylendi-*p*-tolyldiimid¹⁾ mit β -Naphthol äusserst glatt dasselbe Acridinderivat giebt, welches auch
4. aus Anhydroformaldehyd-*p*-Toluidin und β -Naphthol sich bildet.

Vorstehende Methoden, die immer ein und dasselbe Methylnaphhtacridin liefern, erwiesen sich, wie die weiteren Untersuchungen gezeigt haben, allgemeiner Anwendung fähig. An Stelle des *p*-Toluidins können andere aromatische Amine, an Stelle des Formaldehyds andere

¹⁾ Diese Berichte 27, 1808.

Aldehyde mittels β -Naphthol in Derivate des Naphtacridins übergeführt werden ¹⁾).

Was die Nomenclatur dieser Acridine anbelangt, so sind dieselben als 1.2-Naphtacridine aufzufassen, unter Benutzung



der von Graebe ²⁾ vorgeschlagenen Nomenclatur ringförmiger Naphtalinderivate.

Experimenteller Theil.

1. Einwirkung von *p*-Toluidin auf Dioxydinaphtylmethan.

Ein Gemenge von 3.5 Th. salzsaurem *p*-Toluidin und 1 Th. *p*-Toluidin wird in einem Ballon über freier Flamme auf 120° erwärmt; in die Schmelze werden 5 Th. Dioxydinaphtylmethan ³⁾ portionenweise eingetragen und langsam auf 150—160° erhitzt. Hierbei findet lebhaftere Wasserdampfentwicklung statt, und die Masse färbt sich intensiv gelbroth. Zur Beendigung der Reaction wird noch während 1/2 Std. auf 200—220° erhitzt. Die gelbbraun gefärbte, erkaltete Schmelze wird mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht, unverbrauchtes Toluidin mit Wasserdampf abgeblasen, wobei das gebildete Acridin beim Erkalten als braune, allmählich erstarrende Masse zurückbleibt, die abfiltrirt, gewaschen und getrocknet wird. (Ausbeute 60 pCt. der Theorie.) In der alkalischen Flüssigkeit befindet sich neben Spuren Dioxydinaphtylmethan, das gebildete β -Naphthol. Beim Auskochen des Rohproductes mit verdünnter Essigsäure hinterbleibt das Methylhydronaphtacridin als schwach gefärbte Krystallnadeln vom Schmp. 190—193°, in geringer Menge. Der Rest ist in Folge der hohen Temperatur zum grössten Theil während der Reaction oxydirt worden und befindet sich in der essigsauren Lösung, aus welcher das Methylnaphtacridin durch Neutralisation mit Ammoniak ausgefällt wird. Dasselbe wird am zweckmässigsten in sehr verdünnter Salzsäure

¹⁾ Ueber die Darstellung von Naphtacridinen aus Anilin, *o*-Toluidin, *m*-Xylidin, Acet-*p*-phenylendiamin, *m*-Toluyldiamin als Aminen, Formaldehyd, Benzaldehyd und dessen Substitutionsproducten als Aldehyde, mittels β -Naphthol soll später in Gemeinschaft mit den Herren Naef, Racovitz und Nalband berichtet werden.

F. Ullmann.

²⁾ Diese Berichte 27, 3066. ³⁾ Diese Berichte 25, 3478; 27, 2412.

heiss gelöst; aus der von etwas Harz abfiltrirten gelben Lösung scheidet sich beim Erkalten das Chlorhydrat in Form von gelben Nadeln aus, das nach dem Verreiben mit Ammoniak fast reine Base vom Schmp. 155° giebt. Durch einmalige Krystallisation aus einem Gemenge von Benzol und Ligroin erhält man reines Methylnaphthacridin, das scharf bei 158° schmilzt.

2. Einwirkung von Trioxymethylen auf ein Gemenge von β -Naphthol und p -Toluidin.

Die Acridinbildung mittels Trioxymethylen, β -Naphthol und p -Toluidin verläuft äusserst glatt und ist daher für die Darstellung des Methylnaphthacridins zu empfehlen.

Auch hier bildet sich zuerst die Lenkverbindung, die bei der Isolirung des Acridins (Destillation) vollständig oxydirt wird.

Da wässrige Formaldehydlösung auf eine alkoholische Lösung von β -Naphthol und p -Toluidin sowohl in der Kälte als auch in der Wärme hauptsächlich unter Bildung von Anhydroformaldehyd- p -Toluidin einwirkt, das sich beim Siedepunkt des Alkohols nicht in ein Acridinderivat umlagert, so wurde zur Ausführung der Reaction polymerisirter Formaldehyd, das Trioxymethylen, verwendet, das erst gegen 150° schmilzt.

Nachfolgende Verhältnisse haben sich als vorthellhaft erwiesen.

14.4 g β -Naphthol und 10.7 g p -Toluidin werden in einem Destillirballon auf 150° erhitzt und in die geschmolzene Masse 4 g Trioxymethylen nach und nach eingetragen. Unter lebhafter Wasserdampfentwicklung und gleichzeitiger Gelbfärbung der Schmelze löst sich das Trioxymethylen leicht auf. Nachdem die Hauptreaction vorüber ist, erhitzt man langsam bis 200° und schliesslich zur Vollendung der Reaction ca. 20 Minuten auf $220-230^{\circ}$. Zur Isolirung und Reinigung des gebildeten Methylnaphthacridins unterwirft man das Reactionsproduct der fractionirten Destillation.

I. Fraction $200-300^{\circ}$	5.0 g (2.5 g β -Naphthol, 2.5 g p -Toluidin).
II. " $300-460^{\circ}$	17.5 g
Rückstand	3.3 g.

Fraction II wird zur Entfernung des β -Naphthols wiederholt mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, wobei das halbfeste, zum Theil glasartig erstarrte, braungelbe Destillationsproduct in eine grane, völlig krystallinische Masse verwandelt wird, die filtrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird (12.5 g). Zur völligen Reinigung kann man das Rohproduct entweder durch das Chlorhydrat oder durch Krystallisation aus Benzol-Ligroin reinigen, wobei man 11 g reines Methylnaphthacridin vom Schmp. 158° erhält.

3. Einwirkung von β -Naphthol auf Methylendi-*p*-tolyl-diimid.

Auch die Umsetzung des nach den Angaben von Eberhardt und Welter¹⁾ dargestellten Methylendi-*p*-tolyl-diimids mit β -Naphthol geht recht glatt vor sich und eignet sich besonders zur Isolirung des Hydroderivates.

In 10 g auf 120° erwärmtes Naphthol werden 10 g der Methylene-*p*-tolyl-diimid-Verbindung eingetragen und ohne Umrühren mit eingesenktem Thermometer auf 180–200° erhitzt. Auch hier macht sich gegen 160° die eingetretene Reaction durch Auftreten von Wasserdampf und Färbung der Masse bemerkbar. Die auf ca. 100° abgekühlte gelbe Schmelze wird mit ca. 50 ccm Alkohol verdünnt und zum Sieden erwärmt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich die Leukoverbindung in schwach gefärbten Nadeln aus, die gegen 190° unscharf schmelzen.

Aus der alkoholischen Mutterlauge wird mittels Pikrinsäure (10 g) das gelbe, in siedendem Alkohol unlösliche Pikrat des Methyl-naphtho-acridins ausgefällt, aus dem durch Zerlegen mit verdünntem, wässrigem Ammoniak das Acridin isolirt wird, das nach dem Reinigen bei 158° schmilzt.

Zur Reinigung der Leukoverbindung wird dieselbe aus Benzol umkrystallisirt, wobei man feine, weisse Nadeln erhält, die unscharf zwischen 190° und 193.5° schmelzen. (Das die Substanz enthaltende Röhrchen wurde kurz vor dem Schmelzpunkt in das Bad gegeben.)

Das Methylhydronephthacridin ist leicht löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Benzol zum Unterschied von dem betreffenden Acridinderivat. Auch Alkohol, Aceton, Aether und Chloroform nehmen selbst in der Siedehitze relativ wenig auf.

Die Substanz reducirt alkoholisch-ammoniakalische Silberlösung leicht in der Hitze und zeigt keinerlei basischen Charakter.

Verdünnte Säuren lösen sie erst bei langem Kochen auf, indem allmählich Oxydation eintritt.

0.1415 g Sbst.: 6.7 ccm N (18°, 730 mm).

$C_{18}H_{15}N$. Ber. N 5.71. Gef. N 5.30.

4. Einwirkung von Anhydroformaldehyd-*p*-toluidin auf β -Naphthol.

Bei den ersten Versuchen zur Darstellung von Methyl-naphtho-acridin durch Verschmelzen von 5 g Anhydroformaldehyd-*p*-toluidin und 10 g β -Naphthol bei ca. 160° wurde das gebildete Acridin durch

¹⁾ Diese Berichte 27, 1808.

fractionirte Destillation des Reactionsproductes gereinigt, wobei 5 g Rohproduct erhalten wurden, die nach zweimaligem Umkrystallisiren scharf bei 158° schmolzen. Bei den weiteren Versuchen wurde das Gemenge von 20 g Anhydroformaldehyd-*p*-toluidin und 25 g β -Naphтол zuerst auf 160°, wobei die mehrfach erwähnte Reaction eintritt, und schliesslich kurze Zeit (20 Minuten) auf 200° erhitzt. Die gelbbraune Masse wird mit 60—70 ccm Alkohol verdünnt, während einer Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erwärmt, heiss abgesaugt und mit wenig heissem Alkohol ausgewaschen. Es hinterbleiben 7 g einer gelb gefärbten, gegen 280° schmelzenden Substanz von basischem Charakter, die Sauerstoff enthält und deren Analysen am besten auf die Formel $C_{28}H_{21}NO$ stimmen.

0.1987 g Sbst.: 0.6325 g CO_2 , 0.0968 g H_2O . — 0.1432 g Sbst.: 4.9 ccm N (22°, 732 mm).

$C_{28}H_{21}NO$. Ber. C 86.82, H 5.42, N 3.64.
Gef. » 86.81, » 5.41, » 3.73.

Bei der Destillation zerfällt die Substanz in Methylnaphtacridin und β -Naphтол, wodurch erklärlich wird, dass wir dieselbe bei unseren ersten Versuchen nicht aufgefunden haben ¹⁾.

Aus der alkoholischen Mutterlauge scheiden sich beim Erkalten 3 g Methylhydronaphtacridin (Schmp. 190°) und aus der von der Leuko-Verbindung getrennten Lösung bei genügender Concentration und längerem Stehen 14 g Methylnaphtacridin ab, das nach genügender Reinigung bei 158° schmilzt.

Die folgenden Analysen (I, II, III und IV) sind mit dem nach den verschiedenen Methoden (I, II, III, IV) dargestellten Methylnaphtacridin ausgeführt.

Die Substanz wurde immer bei 120° getrocknet.

I. 0.1246 g Sbst.: 7.7 ccm N (19°, 730 mm). — II. 0.2036 g Sbst.: 0.6616 g CO_2 , 0.1030 g H_2O . — III. 0.1500 g Sbst.: 0.4886 g CO_2 , 0.0785 g H_2O . — IV. 0.2015 g Sbst.: 10.2 ccm N (15°, 730 mm).

$C_{18}H_{13}N$. Ber. C 88.88, H 5.35, N 5.76.
Gef. I. » — » — » 5.96.
II. » 88.64, » 5.66, » —
III. » 88.85, » 5.42, » —
IV. » — » — » 5.68.

Die Analysen, sowie das ganze chemische Verhalten des nach den vorstehenden vier Methoden dargestellten Acridinderivates deuten darauf hin, dass immer ein und dasselbe Methylnaphtacridin entsteht.

¹⁾ Die Untersuchung dieses Körpers, sowie der aus den Anhydroformaldehyd-Verbindungen des Anilins und *o*-Toluidins entstehenden analogen Substanzen ist in Gemeinschaft mit Hrn. Nalband ausgeführt worden.

Eigenschaften. Das Methylnaphtacridin krystallisiert recht gut, wenn man es in wenig Benzol löst und die Lösung vorsichtig mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt, wobei sich fast weisse, sternförmig gruppirte Nadeln langsam ausscheiden, vom Schmp. 158°. Sein Siedepunkt liegt 12° höher als der des Schwefels, also bei 460°. Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform nehmen es in der Wärme auf. Die schwach gefärbte alkoholische Lösung zeigt eine intensive blaue Fluorescenz. Eisessig und concentrirte Schwefelsäure lösen das Acridin mit schwach gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser bleibt dieselbe klar und gelb gefärbt, erst auf Zusatz von viel Alkohol erscheint wieder die sehr starke blaugrüne Fluorescenz.

Die Salze des Methylnaphtacridins sind hübsch krystallisirte, gelb gefärbte Verbindungen, die sich in Wasser unter theilweiser Dissociation und Ausscheidung der freien Base lösen.

Das Chlorhydrat, durch Lösen des Acridins in heisser, verdünnter, wässriger Salzsäure dargestellt, scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit in gelben Nadeln aus, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz löslich sind.

Beim Trocknen bei 100° verliert die Substanz etwas Salzsäure.

0.3000 g Sbst.: 0.1487 g AgCl.

$C_{18}H_{13}N.HCl$. Ber. Cl 12.70. Gef. Cl 12.88.

Das Nitrat, durch Lösen der Base in der berechneten Menge warmer, verdünnter Salpetersäure dargestellt, ist ebenfalls gelb gefärbt und zeichnet sich durch seine geringe Löslichkeit in Wasser aus (1 : 150 ca.). Es ist unlöslich in verdünnter Salpetersäure. Zur Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet.

0.1500 g Sbst.: 12.1 ccm N (15°, 741.5 mm).

$C_{18}H_{13}N.HNO_3$. Ber. N 9.15. Gef. N 9.20.

Das Pikrat, durch Vermischen warmer alkoholischer Lösungen von Methylnaphtacridin und Pikrinsäure dargestellt, bildet ein gelbes, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlösliches Pulver.

Methylnaphtacridinsulfosäure. Die Sulfonirung des Methylnaphtacridins gelingt äusserst leicht bei gewöhnlicher Temperatur durch Eintragen von 1 Theil der Base in 10 Theile 4-procentiger rauchender Schwefelsäure, wobei letztere braungelb gefärbt wird und starke blaugrüne Fluorescenz annimmt. Sobald eine herausgenommene Probe in Ammoniak völlig löslich ist, wird die schwefelsaure Lösung in kaltes Wasser gegossen, wobei die gebildete Sulfosäure als hellgelber Niederschlag ausfällt, der filtrirt, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet wird. Ausbeute fast quantitativ.

Die Methylnaphtacridinsulfosäure ist ein mattgelbes Pulver, das unlöslich in heissem Wasser ist und sich auch in siedendem Alkohol

nur sehr wenig löst. Wässrige Alkalien nehmen dieselbe leicht unter Bildung farbloser Lösungen auf.

Nach der Schwefelbestimmung liegt eine Monosulfosäure vor.

0.2383 g Sbst.: 0.1690 g BaSO₄.

C₁₈H₁₂N₂.SO₃H. Ber. S 9.74. Gef. S 9.91.

Genf, März 1900. Universitätslaboratorium.

148. F. Ullmann und E. Naef: Ueber Synthesen in der Acridinreihe. II. 2'-Methyl-3'-Amido-1.2-Naphtaoridin.

(Eingegangen am 23. März.)

In der folgenden Arbeit beschreiben wir die zum Methyl-Amido-Naphtacridin führenden Wege; dasselbe lässt sich genau nach den für das Methylnaphtacridin ausgearbeiteten Methoden¹⁾ darstellen, unter Ersatz des *p*-Toluidins durch *m*-Toluyldiamin, das sich bekanntlich in vielen Reactionen wie *p*-Toluidin verhält. Für die Bildung des Acridinderivates ist es ebenfalls gleichgültig, in welcher Reihenfolge man die verschiedenen, zwischen β -Naphtol, Formaldehyd und *m*-Toluyldiamin möglichen Umsetzungen vornimmt. Das Endproduct ist immer Methyl-Amido-Naphtacridin.

1. Einwirkung von *m*-Toluyldiamin auf Dioxydinaphtylmethan.

Ein Gemisch von 2 Th. Dioxydinaphtylmethan, 1 Th. *m*-Toluyldiamin und 1 Th. salzsaurem *m*-Toluyldiamin wird langsam in einem Ballon, unter Rühren, in einem Oelbade auf 160° und schliesslich noch kurze Zeit auf 200° erhitzt. (Dauer der Operation ca. 45 Minuten.) Die noch heisse Schmelze wird hierauf in Alkohol gelöst, aus welchem beim Erkalten die Leukoverbindung des Methyl-Amino-*m*-Naphtacridins auskrystallisiert. Schmp. ca. 195°. Die stark concentrirte, gelbgrün gefärbte, alkoholische Lösung wird in verdünnte Natronlauge gegossen, wodurch das gebildete Methyl-Amido-Naphtacridin als braungelbe, allmählich krystallinisch erstarrende Masse abgeschieden wird, die man durch Umkrystallisiren aus Toluol reinigt. Schmp. 245° (corr.).

2. Einwirkung von Trioxymethylen auf ein Gemenge von *m*-Toluyldiamin und β -Naphtol.

Eine Mischung von 5 g β -Naphtol und 5 g *m*-Toluyldiamin wird auf 150° erhitzt und 1 g Trioxymethylen eingetragen. Sofort beginnt die Entwicklung von Wasserdampf und die Schmelze färbt sich gelbroth. Nachdem zur Beendigung der Reaction kurze Zeit auf

¹⁾ vgl. die voranstehende Mittheilung.

200° erhitzt wurde, wird das Reactionsproduct auf die in No. 1 beschriebene Weise aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 2.5 g Rohproduct.

Es erübrigt uns noch, die Einwirkung von β -Naphthol auf die verschiedenen Condensationsproducte von *m*-Toluyldiamin und Formaldehyd zu beschreiben.

Einwirkung von Formaldehyd auf *m*-Toluyldiamin.

Formaldehyd und *m*-Toluyldiamin reagiren, je nach den Versuchsbedingungen unter Bildung von Anhydroformaldehyd-*m*-Toluyldiamin oder Tetraamidoditolylnmethan. Das erstere Product entsteht in neutraler, das letztere in saurer Lösung.

a) Einwirkung in neutraler Lösung.

Das Einwirkungsproduct von Formaldehyd auf *m*-Toluyldiamin in neutraler Lösung wurde zuerst von Schiff¹⁾ als farblose, krystallinische, in Wasser unlösliche Substanz beschrieben. Nach den Angaben von Terisse²⁾ soll bei der Wechselwirkung beider Substanzen in wässriger oder alkoholischer Lösung ein Diamidotolylalkohol³⁾ entstehen, dem wahrscheinlich folgende Formel zukommt⁴⁾:



Wir stellten nun das Einwirkungsproduct von Formaldehyd nach den drei, im Folgenden beschriebenen Methoden dar, und erhielten in allen drei Fällen ein und dasselbe Product, dessen Analysen und chemisches Verhalten darauf hindeuten, dass eine Schiff'sche Base vorliegt und kein Derivat des Benzylalkohols.

1. Darstellung in alkoholischer Lösung.

12.3 Theile *m*-Toluyldiamin werden in 50 Theilen Alkohol gelöst und mit 7.5 Theilen Formaldehyd (39.8-proc.) bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Nach 12-stündigem Stehen oder kurzem Erwärmen der Flüssigkeit fällt das Reactionsproduct als hellgraues Pulver fast vollständig aus.

Die Analyse No. I wurde mit der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführt.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2130.

²⁾ Chem. Ztg. 1899, 286.

³⁾ Dieselbe Mittheilung machte auch Hr. Bornthsen in der chemischen Section der Naturforscher-Versammlung zu München, gelegentlich meines Vortrages über Synthesen in der Acridinreihe. F. Ullmann.

⁴⁾ Vergl. auch das franz. Patent No. 292099 der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik.

2. Darstellung in wässriger Lösung.

Ersetzt man in vorstehender Methode den Alkohol durch 100 Theile Wasser und verwendet sonst die gleichen Verhältnisse, so geht die Reaction bedeutend rascher unter schwacher Erwärmung der Flüssigkeit vor sich. Das Condensationsproduct fällt leicht harzig aus, wird aber sehr rasch hart.

Die für Analyse No. II nöthige Substanz wurde über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

3. Darstellung in wässriger Suspension¹⁾.

12.3 Theile fein gepulvertes *m*-Toluyldiamin werden mit 2—300 Theilen Wasser gemischt und unter kräftigem Rühren mittels einer Turbine 7.5 Th. (39.8-proc.) Formaldehyd hinzugegeben. Nach 2—3-stündigem Rühren ist in der wässrigen Lösung kein Formaldehyd mehr nachweisbar. Das Reactionsproduct wird filtrirt, gewaschen und an der Luft getrocknet.

1.8404 g Sbst. verloren bei 98° 0.0214 g H₂O.

Ber. für 1 Mol. H₂O 11.84. Gef. H₂O 11.6.

Zur Analyse III wurde die getrocknete Substanz verwendet. Das nach den 3 Methoden dargestellte Reactionsproduct ist ein schwach gefärbtes Pulver, das ganz unscharf zwischen 150° und 180° schmilzt. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol, spielend leicht löslich dagegen in Chloroform und wird daraus durch Ligroin als Pulver ausgeschieden. Auch in verdünnten Säuren löst sich die Substanz leicht auf, indem sehr schwach gefärbte Lösungen entstehen, aus denen Alkali die unveränderte Verbindung wieder ausscheidet, die Bildung von Tetraamidoditolymethan tritt nicht ein.

I. 0.1263 g Sbst.: 0.3280 g CO₂, 0.0860 g H₂O. — 0.1067 g Sbst.: 20.0 ccm N (13°, 728 mm).

II. 0.1540 g Sbst.: 0.9894 g CO₂, 0.1005 g H₂O. — 0.1176 g Sbst.: 21.2 ccm N (15°, 728 mm).

III.²⁾ 0.1502 g Sbst.: 0.3868 g CO₂, 0.1008 g H₂O. — 0.0927 g Sbst.: 16.8 ccm N (13°, 734 mm).

C₈H₁₂N₂O. Ber. C 63.16, H 7.89, N 18.42.

C₈H₁₀N₂. " " 71.64, " 7.46, " 20.90.

Gef. I. " 70.83, " 7.57, " 21.08.

II. " 70.57, " 7.30, " 20.23.

III. " 70.24, " 7.46, " 20.26.

Wie aus vorstehenden Analysen hervorgeht, ist das Einwirkungsproduct von Formaldehyd auf *m*-Toluyldiamin ein sauerstofffreier Körper von der Zusammensetzung C₈H₁₀N₂, resp. deren Vielfaches.

¹⁾ Siehe D. R.-P. No. 107 517.

²⁾ Die analysirte Substanz war ein aus technischem *m*-Toluyldiamin dargestelltes Product, das 1.5 pCt. Asche beim Verbrennen hinterliess, wodurch die Kohlenstoffbestimmung etwas zu nieder ausfiel.

Da aber Anhydroformaldehyd-*m*-Toluyldiamin dieselbe procentuale Zusammensetzung hat wie das Anhydrid des Diamidotolylalkohols, so konnte die Analyse nicht zwischen beiden Formeln entscheiden. Es gelang uns aber mit Hilfe der von Tollens¹⁾ angegebenen Phloroglucin-Salzsäure-Methode, den Methylene rest, resp. Formaldehyd in den bei 98° getrockneten, vorstehend beschriebenen Substanzen nachzuweisen. Es ist dadurch der Beweis erbracht, dass Formaldehyd auf *m*-Toluyldiamin in neutraler Lösung in normaler Weise unter Bildung einer Schiff'schen Base einwirkt.

Während beim Erwärmen der sauren Lösungen des Anhydroformaldehyd-*m*-Toluyldiamins der Geruch nach Formaldehyd nicht auftritt, gelingt es leicht den abgespaltenen Formaldehyd mit Phloroglucin nachzuweisen. Löst man etwas Phloroglucin in verdünnter 20-proc. Salzsäure, fügt eine geringe Menge einer Lösung der Anhydrobase in Salzsäure hinzu und erwärmt kurze Zeit bis fast zum Sieden, so scheidet sich der äußerst charakteristische Niederschlag von Formaldehyd-Phloroglucin aus, der durch etwas gebildeten Farbstoff schwach gefärbt ist.

Anhydroformaldehyd-*m*-Toluyldiamin verhält sich genau wie die Anhydroformaldehydverbindungen des Anilins, *o*- und *p*-Toluidins u. dergl. Die Tollens'sche Reaction tritt natürlich nicht ein, wie wir uns durch Versuche überzeugt haben, mit den Umlagerungsproducten der Anhydrobasen, den Amidobenzylalkoholen und Diphenylmethanderivaten.

b) Einwirkung in saurer Lösung.

Die Reaction zwischen 1 Molekül Formaldehyd und 2 Molekülen *m*-Toluyldiamin bei Gegenwart von Schwefelsäure ist bereits in dem D. R.-P. No. 52324 beschrieben. Es bildet sich unter Abspaltung von Wasser Tetraamidoditolylmethan.



Folgende, etwas abgeänderte Methode gab uns fast quantitative Ausbeuten.

12.5 g *m*-Toluyldiamin werden in einem Gemisch von 5 g concentrirter Schwefelsäure (96-procentig) und 40 ccm Wasser in der Wärme gelöst, und in das, zu einem dicken Krystallbrei von Toluyldiaminsulfat erstarrte Gemisch 3.77 g Formaldehyd (39.8-procentig), verdünnt mit 10 ccm Wasser, unter Rühren bei ca. 60° hinzugegeben. Die Krystalle gehen sofort wieder in Lösung, und nach einigen Augenblicken beginnt die Ausscheidung von feinen, silberglänzenden Nadeln des schwefelsauren Salzes von Tetraamidoditolylmethan. Nach dem Erkalten werden dieselben filtrirt und mit etwas kaltem Wasser ge-

¹⁾ Diese Berichte 32, 2841.

waschen. In der braungefärbten Mutterlauge befinden sich bei gut geleiteter Operation nur Spuren einer dunklen harzigen Substanz.

Das noch feuchte Sulfat wird durch Verreiben mit Ammoniak und gelindem Erwärmen in die Base übergeführt. Ausbeute 11.5—12 g.

Das Tetraamidoditolylnmethan bildet in ungereinigtem Zustand ein schwach grau gefärbtes Krystallpulver. Dasselbe ist sehr schwer löslich in Alkohol, Toluol und siedendem Wasser, woraus es in weissen, langen, lancettförmigen Blättchen krystallisiert, welche bei 203—204° unter Bräunung schmelzen.

Zur Analyse wurde die aus Toluol krystallisierte Substanz bei 125° getrocknet.

0.1662 g Sbst.: 0.4313 g CO₂, 0.1193 g H₂O. — 0.1009 g Sbst.: 20.1 ccm N (21°, 735 mm).

C₁₃H₃₀N₄. Ber. C 70.30, H 7.81, N 21.88.

Gef. » 70.80, » 8.03, » 21.95.

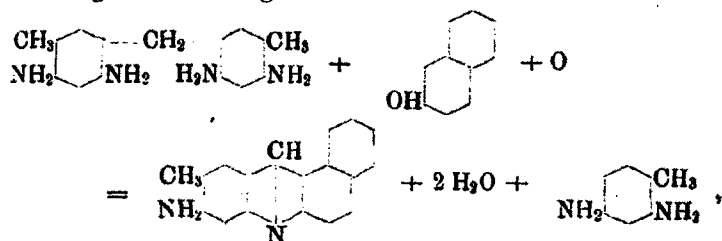
3. Einwirkung von β-Naphtol auf Anhydroformaldehyd-*m*-Toluyldiamin¹⁾.

Die Acridinbildung aus beiden Componenten verläuft auch nach dieser Methode, bei Zusatz von Natriumacetat, glatt.

2.8 Th. β-Naphtol, 0.8 Th. Natriumacetat und 1.4 Th. Anhydroformaldehyd-*m*-Toluyldiamin werden gemischt und das Gemenge unter beständigem Röhren langsam auf 160—180° erhitzt. Aus der braungelb gefärbten Schmelze wird das Amidomethylnaphtacridin auf die bekannte Weise isoliert. Neben der Leukoverbindung wurde in äusserst geringer Menge ein in Alkohol schwer löslicher Körper vom Schmp. 210° gewonnen.

4. Einwirkung von β-Naphtol auf Tetraamidoditolylnmethan.

Die im Nachfolgenden beschriebene Reaction eignet sich sowohl zur Darstellung der Leukoverbindung als auch zur Gewinnung des Methyl-Amido-Naphtacridins vortrefflich. Die Umsetzung, welche sich nach folgender Gleichung vollzieht:



¹⁾ In dem Amer. Patent No. 644324, eingereicht am 1. Sept. 1899, beschreiben die H. P. Julius und W. Reess die gleiche Reaction unter Zusatz von Eisenchlorid zur Schmelze.

wird besonders interessant durch den Umstand, dass nur Methyl-Amido-Naphtacridin entsteht. Das Tetraamidoditolylmethan geht also nicht wie zu erwarten wäre, unter Verlust von Ammoniak in das symmetrische Diamido-dimethylacridin über, sondern erleidet unter dem Einfluss von β -Naphtol, eine Abspaltung von *m*-Tolylendiamin, unter gleichzeitiger Bildung des Naphtacridinderivates.

Zur Darstellung werden in ca. 20 Theile auf 150° erwärmtes β -Naphtol portionenweise 20 Theile Tetraamidoditolylmethan eingetragen, das sich sofort unter schwachem Aufschäumen (Entwicklung von Wasserdampf) auflöst. Nachdem ruhiger Fluss eingetreten ist, wird die Schmelze noch kurze Zeit ($\frac{1}{2}$ Stunde) auf $180-200^{\circ}$ erhitzt und die auf ca. 100° abgekühlte Masse mit ca. 60–80 Theilen Alkohol verdünnt, aufgeköcht, wobei die entstandene Leukoverbindung sofort ausfällt, die filtrirt, mit Alkohol gewaschen und schliesslich getrocknet wird. Aus der Mutterlauge wird das Acridinderivat in bekannter Weise isolirt.

Das Methyl-Amino-Hydroneaphtacridin bildet ein fast weisses Krystallpulver, das fast unlöslich in warmem Alkohol und Aether ist, sich leicht dagegen in Benzol und Eisessig in der Siedehitze fast farblos löst; aus letztgenannten Solventien fallen beim Erkalten wenig gefärbte Blättchen vom unscharfen Schmp. $195-198^{\circ}$ aus.

Zur Analyse wurde die aus Benzol krystallisirte Substanz bei 120° getrocknet.

0.1100 g Sbst.: 10.4 ccm N (12° , 721 mm).

$C_{18}H_{16}N_2$. Ber. N 10.77. Gef. N 10.62.

Das Leukoderivat oxydirt sich bereits langsam beim Liegen an der Luft, rascher beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Gegenwart von Oxydationsmitteln zum zugehörigen Acridinderivat.

Will man dagegen die Isolirung der Leukoverbindung umgehen, so wird die nach vorstehender Methode erhaltene Schmelze direct in sehr verdünnte Natronlauge gegossen und das ausgefällte Product mehrmals damit ausgeköcht, um alles β -Naphtol zu entfernen.

Die gelbe, vollständig krystallinisch erstarrte Base wird in der berechneten Menge äusserst verdünnter Salzsäure suspendirt und die Leukoverbindung in der heissen Lösung entweder durch Hindurchleiten von Luft oder mittels Eisenchlorid oxydirt. Die filtrirte Lösung wird mit Kochsalz versetzt, wodurch das salzsaure Salz als ölige, bald krystallinisch erstarrende, rothe Masse ausgefällt wird. Durch Zerlegung des abfiltrirten und mit Kochsalz gewaschenen Chlorhydrates mittels Ammoniak erhält man das Methyl-Amino-Naphtacridin in einem hohen Grade von Reinheit (Ausbeute 80–85 pCt. der Theorie).

Zur völligen Reinigung kann man dasselbe aus Xylol umkrystallisiren, wobei schöne gelbe Nadeln oder dicke, braungelbe, xylolhaltige Krystalle entstehen, die bei 244° corr. schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 140° getrocknet.

0.1128 g Sbst.: 0.3473 g CO₂, 0.0582 g H₂O. — 0.1006 g Sbst.: 9,8 ccm N (14°, 731 mm).

C₁₈H₁₄N₂. Ber. C 83.72, H 5.41, N 10.85.

Gef. » 83.97, » 5.77, » 10.97.

Eigenschaften. Das Methyl-Amino-Naphtacridin löst sich leicht in heissem Alkohol mit orangegelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. In Aether, Benzol, Toluol löst es sich sehr schwierig mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz. Die Lösungen in Eisessig und concentrirter Schwefelsäure sind gelborange resp. gelbgrün gefärbt und fluoresciren sehr schön grün. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung gelb.

Mit Mineralsäuren bildet das Methyl-Amino-Naphtacridin roth gefärbte, in Wasser lösliche Salze, die tannirte Baumwolle in orangegelben, sehr klaren Tönen anfärben.

Das Chlorhydrat, durch Lösen der Base in warmer concentrirter Salzsäure dargestellt, krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit in rothen Nadeln aus. Dieselben lösen sich in Wasser mit gelboranger Farbe leicht, Alkohol nimmt sie besonders in der Wärme auf, mit orangerother Farbe und sehr intensiver grüner Fluorescenz.

Das aus Alkohol krystallisirte, bei 120° getrocknete Chlorhydrat gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2381 g Sbst.: 0.1168 g Ag Cl.

C₁₈H₁₅N₂Cl. Ber. Cl 12.05. Gef. Cl 12.13.

Das Platindoppelsalz fällt aus Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zur wässrigen Lösung des Chlorhydrates als gelbbrauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus.

Die Acetylverbindung des Methyl-Amido-naphtacridins lässt sich sehr leicht darstellen durch Kochen des Methyl-Amido-Naphtacridins (1 Theil) mit (2.3 Theilen) Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat (0.5 Theilen) während 2—3 Stunden. Das dunkelbraun gefärbte Reactionsproduct wird in Wasser fgegossen, durch Neutralisation mit Ammoniak das unverbrauchte Essigsäureanhydrid zerstört und die braune, krystallinisch erstarrte Masse filtrirt. Das so erhaltene Rohproduct wird durch 2-maliges Auskochen mit Alkohol gereinigt, wobei das reine Acetylderivat als schwach grau gefärbtes Krystallpulver zurückbleibt.

Aus den stark braun gefärbten, alkoholischen Ansätzen lassen sich nur noch sehr geringe Mengen unreiner Acetylverbindung isoliren. Die vorstehende Substanz ist leicht löslich in heissem Nitrobenzol und krystallisirt daraus in fast farblosen Prismen vom Schmp. 320—321° corr. (unter Bräunung). Sie ist fast unlöslich in siedendem Alkohol, Aether, Benzol.

0.1021 g Subst.: 9.0 com N (17.5°, 724 mm).

$C_{20}H_{15}N_3O$. Ber. N 9.23. Gef. N 9.62.

Concentrirte Schwefelsäure und Eisessig lösen das Acetylproduct mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; die Lösungen bleiben beim Verdünnen mit Wasser klar und gelb gefärbt.

Verdünnte Salzsäure nimmt dasselbe schwierig mit gelber Farbe in der Kälte auf; erwärmt man die Lösung zum Sieden, so färbt sich dieselbe orange-gelb, das Acetylderivat wird hierbei verseift.

Das rohe Methyl-Amino-Naphtacridin lässt sich mit Hilfe des Acetylderivates äusserst leicht und vollständig reinigen, was besonders bei Verarbeitung grösserer Mengen der Reinigung durch Krystallisation vorzuziehen ist.

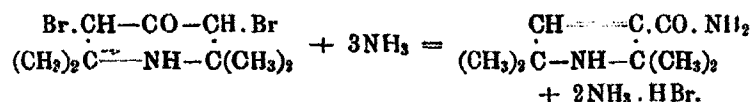
Genf, März 1900. Universitätslaboratorium.

149. Hermann Pauly und Carl Boehm: Einwirkung von Aminen auf Dibromtriacetonamin.

[II. Mittheilung über Pyrrolin- und Pyrrolidin-Derivate aus Triacetonamin.]

(Eingegangen am 28. März.)

Wässriges Ammoniak und Dibromtriacetonamin reagiren, wie Pauly und Rossbach¹⁾ nachgewiesen haben, in der Weise auf einander, dass der Piperidonring des Triacetonamins sich in den Pyrrolinring umwandelt unter Ausschaltung des Carbonyls, welches letzteres sich mit anwesendem Ammoniak zur Säureamidgruppe verbindet. Der Verlauf dieses Processes findet seinen Ausdruck in folgender Gleichung²⁾:



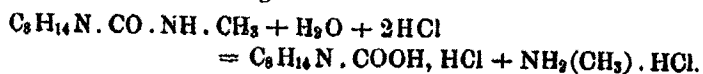
Methylamin in wässriger Lösung wirkt in dem gleichen Sinne ein wie Ammoniak und führt zu dem entsprechenden, in der Säureamidgruppe methylirten Körper $C_8H_{14}N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$.

Wir haben diese bisher analytisch nur durch eine Goldbestimmung ihres Chloraurates definirte Substanz von Neuem dargestellt und theilen unten deren vollständige Analyse mit. Ausserdem bringen

¹⁾ Diese Berichte 31, 2000.

²⁾ Wir schreiben auch an dieser Stelle, wie das bereits früher geschehen ist, die zwar noch nicht bewiesene, aber doch sehr wahrscheinliche symmetrische Formel des Dibromids.

wir den noch fehlenden, leicht zu führenden Constitutionsbeweis der Base, die bei der Verseifung mit rauchender Salzsäure bei 130° quantitativ in die von Pauly und Rossbach beschriebene Tetramethylpyrrolincarbonsäure und Methylamin, resp. deren Chlorhydrate, zerfällt nach der Gleichung:

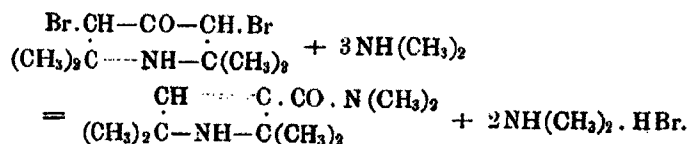


Da die nämliche Amidosäure bei der Verseifung des aus Dibromtriacetonamin und Ammoniak erhältlichen Amids neben Ammoniak entsteht, so ist zweifelsohne das aus Methylamin dem aus Ammoniak dargestellten Producte analog constituirt.

Wendet man an Stelle von Methylamin Benzylamin an, so erhält man anstatt des methylirten das entsprechende benzylierte Amid der Formel $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Rein aromatische, primäre Amine — die Versuche wurden mit Anilin und Phenetidid angestellt —, die ihrer geringen Wasserlöslichkeit halber in alkoholischer Verdünnung zur Einwirkung kamen, ergaben nur bräunliche Schmierer, aus denen bisher keine Reactionproducte, ausser den bromwasserstoffsäuren Salzen der Basen, isolirt werden konnten.

Dass sich primäre Amine dem Ammoniak Dibromtriacetonamin gegenüber gleichartig verhalten, ist weniger auffallend, als die von uns gemachte Beobachtung, dass auch secundäre in dem gleichen Sinne reagiren. In diesem Falle erhält man somit Säureamide, in denen beide Wasserstoffe der Amidgruppe durch organische Reste substituirt sind. Z. B. setzt sich das Dibromid mit Dimethylamin folgendermaassen um:



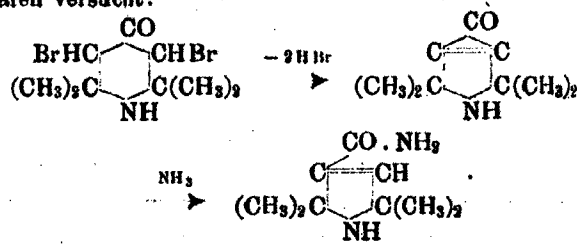
Der Zerfall der entstandenen Verbindung bei der Verseifung mit rauchender Salzsäure in Tetramethylpyrrolincarbonsäure und Dimethylamin lässt auch hier über ihre Zusammensetzung keinen Zweifel.

Ersetzt man das Dimethylamin durch Piperidin, so entsteht das Piperidid der betreffenden Säure, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$, das insofern interessant ist, als es den Pyrrolin- und den Piperidin-Ring enthält.

Secundäre aromatische Amine haben wir zur Untersuchung nicht herangezogen, weil sie noch weniger als die primären Aussicht boten, zu definirbaren Substanzen zu gelangen.

Die Bildung des Tetramethylpyrrolincarbonamids aus Dibromtriacetonamin und Ammoniak hatten Pauly und Rossbach mit

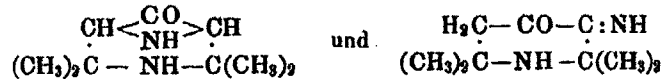
Hilfe eines Zwischenproductes im Sinne des folgenden Formelschemas zu erklären versucht:



Sie legten dabei der Formel des hypothetischen Zwischenkörpers keine besondere Bedeutung bei, sondern wollten wesentlich durch dieselbe zum Ausdruck bringen, dass bei der Reaction in erster Phase durch Abspaltung von Bromwasserstoff und gegenseitige Bindung der β -Kohlenstoffe innerhalb des Triacetonamin-Sechsrings der Fünfring entstehe, und dass in zweiter Phase durch Anlagerung von Ammoniak der gleichzeitig entstandene Ketotrimethylenring aufgespalten und die Gruppe $-\text{CO} \cdot \text{NH}_2$ erzeugt werde. Der letztere Process würde sich etwa der Aufspaltung des Aethylenoxyds durch Ammoniak und Amine zu Oxäthylaminen an die Seite stellen lassen.

Mit dem oben beschriebenen Verhalten secundärer Amine steht nun die entwickelte Anschauung im besten Einklange und gewinnt durch dieselbe an Wahrscheinlichkeit.

Die Reaction der secundären Amine ist ausserdem insofern bedeutungsvoll, als sie ein neues Argument gegen die Formeln



die ursprünglich für das Product aus Dibromtriacetonamin und Ammoniak aufgestellt, später aber als irrig erkannt worden waren, darstellt. Denn da derartige Substanzen und ihre *N*-Alkylderivate nur aus Ammoniak, die wenigstens zwei austauschfähige Wasserstoffe enthalten, entstehen können, so würden die Körper aus secundären Aminen, da in diesen nur noch ein Wasserstoff substituierbar ist, keinenfalls jenen analog zusammengesetzt sein können. Damit ist aber zugleich auch ausgeschlossen, dass Verbindungen obiger Art als Zwischenkörper functionirt haben.

Erwähnt sei noch, dass wir auch ein tertiäres Amin, das Trimethylamin mit Dibromtriacetonamin in wässriger Lösung zur Einwirkung gebracht haben. Letzteres löst sich in der Base leicht auf. Versetzt man die Lösung mit Alkali, so scheidet sich das Endproduct ab. Leider verharzt es aber so rasch an der Luft, dass wir mit demselben nichts anfangen konnten; wir beobachteten nur, dass das Harz beim Erhitzen Dämpfe entwickelt, die den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn weinroth färben.

Zur Darstellung der Einwirkungsproducte von Aminen auf den Bromkörper wurde ähnlich, wie bei der Einwirkung von Ammoniak verfahren, indem Dibromtriacetonaminhydrobromid so lange bei gewöhnlicher Temperatur in die 25—33-procentige wässrige Lösung des Amins eingetragen wurde, als es sich löste. Wir machten die Beobachtung, dass man das betreffende Amin, von dem $\frac{3}{4}$ bei der Reaction durch freiwerdende Bromwasserstoffsäure gebunden werden, besser ausnutzen kann, wenn man die zum Wiederfreimachen der Base theoretisch erforderliche Menge Alkalilauge allmählich zugiebt. Ist Alles in Lösung gegangen, so scheidet man durch weiteres Alkali das Product ab und reinigt es am besten durch häufig wiederholte Destillation im luftverdünnten Raume von anhaftendem Wasser und anorganischen Verunreinigungen. Bei dem aus Benzylamin dargestellten Producte erwies es sich des hohen Siedepunktes halber als zweckmäßiger, die Substanz aus Wasser umzukrystallisiren.

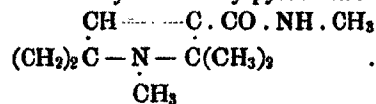
Tetra methylpyrrolincarbonsäuremethylamid, $C_8H_{14}N.CO.NH.CH_3$, aus Dibromid und Methylamin, ist bereits von Pauly und Rossbach beschrieben worden. Es erstarrt in reinem Zustande bei 80° (früher wurde 78° angegeben), ähnlich wie Phenol nach der Destillation. Sdp. 150° unter 10 mm Druck.

0.188 g Sbst.: 0.3309 g CO_2 , 0.1266 g H_2O . — 0.2062 g Sbst.: 0.494 g CO_2 , 0.1824 g H_2O . — 0.2199 g Sbst.: 29.8 ccm N (15.5° , 750 mm).

$C_{10}H_{18}N_2O$. Ber. C 65.93, H 9.89, N 15.85.

Gef. » 65.40, 64.34, » 10.19, 9.83, » 15.65.

Durch Methylierung mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung entsteht das Jodhydrat einer aus Ligroin in langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden Base, deren Schmelzpunkt bei $108—109^\circ$ liegt. Dieselbe ist offenbar das am Pyrrolin- und am Säureamid-Stickstoff methylierte *N*-Methyltetramethylpyrrolincarbonsäuremethylamid,



Den Körper erhält man in kleiner Menge auch aus dem von Pauly und Rossbach beschriebenen Kaliumsalz des *N*-Methyltetramethylpyrrolincarbonsäureamids und Jodmethyl in absolutem Aether.

Zur Verseifung des Tetramethylpyrrolincarbonsäureamids wurde 1 Th. desselben mit $2\frac{1}{4}$ Th. rauchender Salzsäure drei Stunden lang im Rohr auf 130° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat der Tetramethylpyrrolincarbonsäure in Krystallblättern ab. Zur Analyse wurde es mehrmals aus Wasser umkrystallisirt, wobei es in den bekannten, sechsseitigen, krystallwasserhaltigen Tafeln erhalten wurde, und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1895 g Sbst.: 0.1311 AgCl.

$C_8H_{16}NO_2$, HCl. Ber. Cl 17.27. Gef. Cl 17.15.

Das bei der Spaltung neben der Säure entstandene Methylamin wurde aus der mit Alkali im Ueberschuss versetzten Mutterlauge mit Wasserdampf übergetrieben und in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Nach genügend erfolgtem Eindampfen des Destillates fällt durch Platinchlorid das Doppelsalz aus.

0.226 g Sbst.: 0.0935 g Pt.

$(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 41.31. Gef. Pt 41.36.

Tetramethylpyrrolin carbonbenzylamid, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, krystallisiert aus Wasser in kleinen, rhombischen Täfelchen, die beim mehrtägigen Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure verwittern und bei 71° schmelzen.

0.2545 g Sbst.: 0.6932 g CO_2 , 0.1974 g H_2O . — 0.1902 g Sbst.: 18.8 com N (8.5° , 741 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 74.42, H 8.52, N 10.85.

Gef. » 74.29, » 8.62, » 11.61.

Tetramethylpyrrolin carbondimethylamid, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, siedet unter ca. 15 mm Druck bei 125° und erstarrt bei 45° zu centrisch angeordneten Nadeln.

0.1977 g Sbst.: 0.4871 g CO_2 , 0.1809 g H_2O .)

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 67.32, H 10.20, N 14.29.

Gef. » 67.21, » 10.17, » 14.58.

Die Verseifung des Körpers geschah in der beim Monomethylproduct angegebenen Weise.

Analyse der salzsauren Säure:

0.1882 g Sbst.: 0.1266 g AgCl.

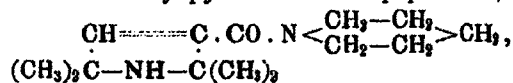
Ber. Cl 17.27. Gef. Cl 17.10.

Analyse des Dimethylaminchloroplatinats:

0.0904 g Sbst.: 0.0353 g Pt.

Ber. Pt 39.00. Gef. Pt 39.05.

Tetramethylpyrrolin carbonpiperidid,



siedet unter ca. 19 mm Druck bei 170° und erstarrt bei 74° zu centrisch gruppirten Nadeln.

0.0973 g Sbst.: 0.2544 g CO_2 , 0.0928 g H_2O . — 0.2078 g Sbst.: 21.2 com N (11° , 736 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 71.19, H 10.17, N 11.80.

Gef. » 71.31, » 10.55, » 11.71.

Basel, Prof. Nietzki's Laboratorium f. org. Chemie.

¹⁾ Die Daten über Substanzmenge, Volumen des Stickgases etc. bei der Stickstoffbestimmung sind leider verloren gegangen.

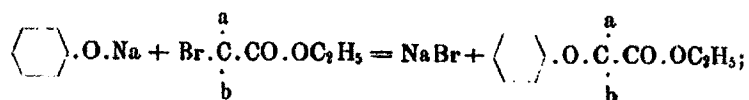
150. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XLII. Phenoxypropionsäuren und Derivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 26. März.)

Nachdem ich in den letzten Mittheilungen¹⁾ den quantitativen Verlauf der Umsetzung von α -Bromfettsäureäthylestern mit den Natriumverbindungen der einwerthigen gesättigten Alkohole aufgeklärt hatte, wende ich mich nunmehr zur Veröffentlichung der seit einigen Jahren²⁾ gemachten Einzelbeobachtungen über das Verhalten von Phenolnatrium und der Natriumverbindungen von substituirten ein- und zwei-werthigen Phenolen zu den α -Bromfettsäureestern. Die normale Verkettungsreaction musste in folgendem Sinne erfolgen:



als »Ausweichproducte« konnten Ester ungesättigter Säuren erwartet werden. Ausser den Estern wurden auch die ihnen entsprechenden Säuren dargestellt und in mehreren Fällen auf ihr Verhalten in der Hitze und beim Nitriren untersucht. Der Einfluss der Radicale a und b trat, wie dies im Folgenden beschrieben wird, deutlich zu Tage. Was den Einfluss der Substituenten im Benzolrest betrifft, so will ich hier nur vorausschicken, dass die Natriumverbindungen der Phenole, der drei Kresole, der drei Xylenole, des Thymols, Carvacrols, der Naphtole, des Guajacols, des Salicylsäureäthylesters, des *m*-Nitrophenols, des Resorcins, des Orcins, des Hydrochinons bei genügend langem Kochen mit α -Brompropionsäure-, α -Brombuttersäure-, α -Bromisobuttersäure- und α -Bromisovaleriansäure-Aethylester 90–100 pCt. des nach obiger Gleichung berechneten Bromnatriums lieferten, dass aber Natrium-ortho- und -para-Nitrophenolat nur mit α -Brompropionester glatt sich umsetzten, also die Veränderung der Radicale a und b in diesen Combinationen Störungen hervorrief. Ueber den zeitlichen Verlauf der Umsetzungen, sowie über die Versuche, für die Phenole eine ähnliche dynamische Scala aufzustellen, wie früher für die aromatischen Basen, werde ich später berichten.

 α -Phenoxypropionsäureäthylester,

18.8 g Phenol wurden mit der durch Auflösen von 4.6 g Natrium in 90 ccm absolutem Alkohol gewonnenen Menge Natriumäthylat ver-

¹⁾ Diese Berichte 32, 1748–1766, 1940–1960.

²⁾ Vorläufige Mittheilung l. c. 27, 1494; vgl. K. Auwers und K. Haymann, l. c. 2795.

setzt. Der Alkohol wurde im Vacuum abdestillirt. Nach etwa vierstündigem Erhitzen auf 120° war das Gewicht des Rückstandes constant und entsprach der theoretischen Menge: 23.34 g, statt 23.2 g. Die Masse wurde mit 74 g α -Brompropionsäureäthylester (2 Mol.) versetzt und 4 Stunden am Rückflusskühler auf 160° erhitzt. Das gebildete Bromnatrium hatte sich gut abgesetzt. Es wurde unter Zuhilfenahme von 100 cem absolutem Alkohol abfiltrirt und nachgewaschen, sodann eine Stunde an der Luft und nach dem Pulverisiren bei 105° zu constantem Gewicht getrocknet. Erhalten 21.09 g, berechnet 20.6 g. Die Brombestimmung nach Volhard ergab 74 pCt. Brom; berechnet 77.67 pCt.

Hieraus berechnet sich die Umsetzung auf 97.57 pCt.

Aus dem Filtrat vom Bromnatrium wurde der Aether abdestillirt.

Der Rohester wog 78.06 g. Unter Luftdruck gingen hiervon über:

-100°: 20.0 g	130-140°: 1.08 g	170-180°: 5.4 g
100-110°: 1.03 »	140-150°: 1.17 »	180-190°: 2.7 »
110-120°: 1.02 »	150-160°: 1.22 »	190-200°: 6.19 »
120-130°: 0.75 »	160-170°: 8.24 »	Summa: 48.80 g

Vom Rückstand destillirten unter 50 mm Druck:

100-140°: 8.8 g	160-164°: 20.82 g	Rest im Kolben 0.74 g
140-150°: 1.7 »	164-180°: 2.35 »	
150-160°: 2.35 »	Summa: 31.02 g	

Berechnet ist für Rohester, d. h. Gemisch von unangegriffenem Brompropionsäureester (1 Mol.) und Phenoxypropionsäureester: 75.05 g bei 100-procentiger Umsetzung. Das Destillationsergebniss zeigt, dass der Rohester Aether zurückhält, dass eine Zersetzung bei dieser Art der Destillation nicht eintritt und dass ausschliesslich zwei Hauptproducte vorhanden sind: 160-170° (Brompropionester) und 160-164° bei 50 mm (α -Phenoxypropionsäureäthylester).

Der letztere Körper, das normale Verkettungsproduct, ist bereits von L. Saarbach¹⁾ aus der zugehörigen Säure dargestellt worden. Bei der Rectification ging unser Präparat zwischen 120-125° über (b = 6 mm).

α -Phenoxypropionsäureäthylester.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.04, H 7.22.

Gef. » 67.85, » 7.20.

Die Verseifung mit Kalihydrat lieferte die

α -Phenoxypropionsäure.

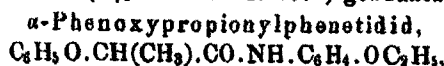
$C_9H_{10}O_3$. Ber. C 65.06, H 6.08.

Gef. » 64.81, » 6.12.

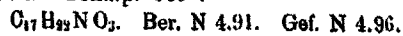
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 21, 155.

Die Säure schmolz bei 115–116° (Saarbach: 112–113°).

Das auf dem üblichen Wege durch Erhitzen von 7 g Säure mit 5.8 g *p*-Phenetidin (2½ Stunden auf 160°) gewonnene

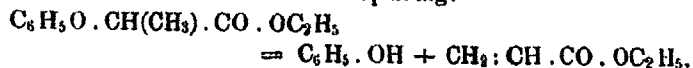


krystallisiert aus absolutem Alkohol in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen. Schmp. 119°.

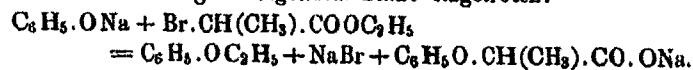


Um zu erfahren, ob die oben angegebenen Destillationszahlen sich zu einem quantitativen Vergleich der Verkettung zwischen anderen Phenolen und dem Bromfettsäureester eigneten, wurden noch je zwei Parallelversuche angestellt:

I und II wie oben mit 2 Mol. Brompropionester und 1 Mol. Natriumphenolat; III und IV mit 1 Mol. Brompropionester. Die Vorläufe (–100° im Vacuum) wurden dabei nicht in Einzelfractionen zerlegt. Sie enthielten alle Brompropionester, kein Phenol und kein Phenetol: Es war also weder eine Spaltung:



noch eine Verseifung in folgendem Sinne eingetreten:



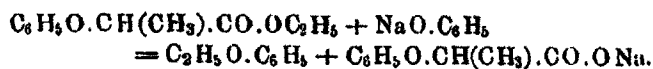
b' in mm	I.	II.	III.	IV.	b in mm	I.	II.	III.	IV.
	3	6	6	6.5		3	5	6	6.5
–100°	32.03	27.41	3.75	4.06	140–150°	—	0.70	—	0.43
100–110°	1.65	2.33	1.12	0.4	Rückstand	1.28	1.20	1.1	1.05
110–120°	1.58	2.10	4.20	0.35	Verlust	12.3	10.81	1.9	3.09
120–130°	29.76	3.77	17.40	0.26	Rohester	79.50	75.30	30.32	28.80
130–140°	0.9	26.48	0.85	19.16					

Der grössere Verlust bei I und II ist darauf zurückzuführen, dass der hier in Ueberschuss verwendete Brompropionsäureester mit den Aetherdämpfen in erheblichem Maasse flüchtig ist. Die Ausbeute an Verkettungsproduct ist hier aber erheblich grösser. Es muss mithin bei III und IV durch das Phenolnatrium zu einer Nebenreaction verbraucht worden sein, was folgende Tabelle illustriert:

	Procente NaBr	Estergemisch		– 100°	100–150°	Verkettungsproduct berechnet
		berechnet	gefunden			
		F	F			
I.	98	76.6	79.5	32	33.9	38.8
II.	99	76	75.3	27	35.4	38.8
III.	80	39.6	30.3	3.8	25.6	38.8
IV.	79	39.6	28.8	4	20.6	38.8

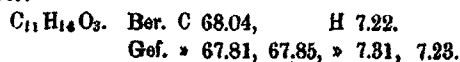
Bei der »Berechnung« des Estergemisches sind in dieser und den folgenden Tabellen die Grammengen zugesetzten Bromesters zu Grunde gelegt worden, die stets um ein Kleines (ca. 1 g) höher genommen wurden, als der Theorie entspricht.

Um zu erfahren, ob und wie Phenolnatrium auf Phenoxypropionsäureester wirkt, wurden molekulare Mengen: 10 g Ester und 5.9 g Phenolat (entsprechend 4.8 g Phenol) gemischt und zwei Stunden im Oelbad auf 225° erhitzt. Dabei destillirt kein Phenol über:

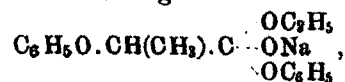


Das Gewicht der Masse, die deutlich alkalisch reagirte, war unverändert geblieben.

Unveränderter Ester, der mit Ligroin vom Sdp. 80—90° in jedem Verhältniss mischbar ist, liess sich auch in der Wärme durch dieses Lösungsmittel nicht entziehen. Es wurden nach dem Filtriren und Abdestilliren der Ligroin-Lösung nur 0.2 g Oel erhalten. Als nun der in Ligroin unlösliche Theil im Vacuum auf 180° erhitzt wurde, ging nichts über; wohl aber destillirten, nachdem die Temperatur 190—200° (Oelbad) erreicht hatte, 7.35 g über, wobei der Dampf bei 17 mm die Temperatur von 120° besass. Die Rectification dieses Oeles an der Luft und die Analyse erwiesen unveränderten Phenoxypropionsäureester.

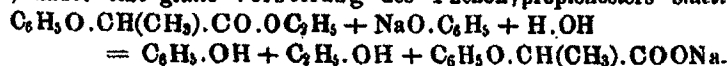


Hieraus geht hervor, dass Phenolnatrium mit Phenoxypropionester eine additionelle Verbindung:



gibt, die erst bei 190° im Vacuum in ihre Componenten zerfällt.

In dem 8 g betragenden Destillationsrückstand wurden durch Titration mit $\frac{n}{10}$ -Salzsäure und $\frac{n}{10}$ -Kalilösung nur 1.7 g Natriumphenol nachgewiesen. Es waren mithin 4.2 g Phenolat in neutrale Verbindungen mit 2.65 g Ester eingegangen. Aus den ätherischen Ausschüttelungen konnte eine geringe Menge Phenoxypropionsäure (Schmp. 103—110°) und eine grössere Menge Phenol (ca. 4 g) isolirt werden. Damit ist aufgeklärt, warum in den oben sub III und IV beschriebenen Fällen die Verkettungszahlen hinter denen von I und II zurückbleiben. Wenn das Phenolat etwas wasserhaltig ist, findet eine glatte Verseifung des Phenoxypropionesters statt:



Als der Gleichung entsprechende Mengen am abwärtsgehenden Kühler erhitzt wurden, destillierte erst Alkohol, dann Phenol nahezu quantitativ über, worauf der Rückstand auf Salzsäurezusatz die Phenoxypropionsäure lieferte, die nach dem Umkrystallisiren bei 115–116° schmolz.

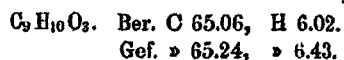
Die α -Phenoxypropionsäure destillirt an der Luft als wasserhelle Flüssigkeit, die rasch erstarrt, ohne Zersetzung bei 265–266° ($b = 758$ mm). Diese Beobachtung war insofern überraschend, als A. Luchmann ¹⁾ von der homologen α -Phenoxybuttersäure angiebt, sie werde bei 180° unter Abscheidung von Phenol zersetzt. In der folgenden Abhandlung wird gezeigt werden, dass dies nicht richtig ist. Dass die beschriebene Phenoxypropionsäure in der That ein Derivat der α -Oxypropionsäure ist, geht einmal aus der von Hrn. Dr. Centnerszwer, Assistent am physikalisch-chemischen Laboratorium dahier, freundlichst bestimmten elektrischen Leitfähigkeitsconstante hervor.

Diese ($K = 0.0775$) schliesst sich dem von W. Ostwald ²⁾ für Phenylglykolsäure:



ermittelten Werth an, ferner habe ich die β -Phenoxypropionsäure aus β -Jodpropionsäure dargestellt und von obiger Säure verschieden gefunden.

Die Ausbeuten betragen im günstigsten Falle um 20 pCt. der Theorie. Nach verschiedentlich variirten Versuchsbedingungen wurden schliesslich 2.35 g Phenol in 5.49 ccm einer 36.4-procentigen wässrigen Natronlauge gelöst, mit 5 g β -Jodpropionsäure versetzt und 10 Minuten gekocht. Es trat neutrale Reaction ein. Aus der Lösung wurde durch Wasserdampf das Phenol abgetrieben, der Rückstand eingeengt und fractionirt mit Salzsäure angesäuert. Die ausfallende Säure stellt glänzende, schuppige Krystalle dar, die bei 97.5–98° schmelzen.



Als diese Säure an der Luft erhitzt wurde, trat keine Spaltung in Acrylsäure ein:



Von 4.9 g Säure gingen 4.16 g bei 235–245° ($b = 771$ mm) über; Rückstand 0.4 g; Verlust 0.34 g. Die destillierte Säure erstarrte farblos und schmolz bei 98°. Ihre von Hrn. Dr. Centnerszwer bestimmte Affinitätsconstante (I) zeigt gegenüber der von W. Ost-

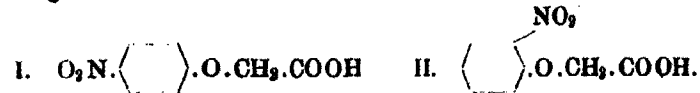
¹⁾ Diese Berichte 29, 1421.

²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 3, 194.

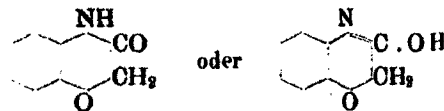
wald¹⁾ gemessenen β -Oxypropionsäure (II), dass der Ersatz des β -Hydroxylwasserstoffs durch Phenyl von bedeutend geringerem Einfluss auf die Leitfähigkeitserhöhung ist, als der Ersatz in der α -Oxypropionsäure.

I. $K = 0.0054$. II. $K = 0.00311$.

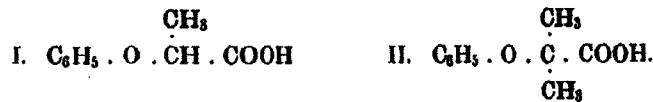
Nach den bekannten Substitutionsregeln erfolgt der Eintritt einer Nitrogruppe bei denjenigen Benzolcarbonsäuren, deren Carboxyl nicht direct mit dem Kern verbunden ist, in Para- und in Ortho-Stellung. Dies ist bei der Nitrierung der Phenoxyessigsäure von G. Pratesi bestätigt worden:



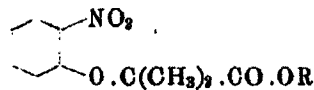
Bei der Reduction liefert die Paraverbindung (I) die zugehörige Amidosäure, die Orthoverbindung (II) aber verliert Wasser und giebt ein Derivat des Morpholins²⁾.



Es interessirte mich nun zu erfahren, ob Veränderungen in der Seitenkette einen Einfluss auf diesen Reactionsverlauf zeigen und ob etwa durch den Zuwachs von Methyl die Bildung einer Orthonitroverbindung verhindert würde. Die bei der α -Phenoxypropionsäure (I) und α -Phenoxyisobuttersäure (II) gemachten Beobachtungen zeigen, dass ein solcher Einfluss nicht vorhanden ist. In beiden Fällen entsteht die Orthoverbindung.



Besonders der letztere Fall, der in der folgenden Abhandlung beschrieben ist, erscheint von Interesse, weil die Erzeugung des Gebildes



auf dem umgekehrten Weg, d. h. aus Natriumorthonitrophenolat und Bromisobuttersäureester, sich nicht erzwingen liess.

¹⁾ l. c. S. 191.

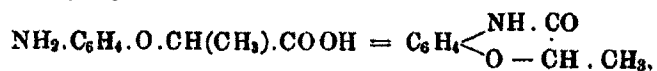
²⁾ P. Fritzsche, Journ. für prakt. Chem. 20, 288; L. Dupare, diese Berichte 20, 1948.

Die oben beschriebene α -Phenoxypropionsäure wurde von Hrn. Blumenfeld nitriert. Das Verfahren lehnte sich an das von G. Pratesi¹⁾ bei der Phenoxyessigsäure angewendete an.

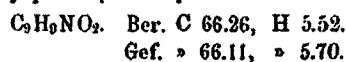
In 60 ccm rauchende Salpetersäure von 44° B. wurden allmählich 20 g Säure in kleinen Portionen eingetragen, indem die Masse durch Schnee und Kochsalz gekühlt wurde. Die Farbe ging über eine röthliche Nuance in Tiefrothbraun über, die Nitrokörper schieden sich theilweise direct, theilweise nach Zusatz von Wasser (Kühlung) ab. (Ausbeute 89 pCt.) Zur Trennung der isomeren Nitrosäuren wurden dieselben in der berechneten Menge Sodalösung gelöst und mit Salzsäure fractionirt gefällt. Die Resultate waren aus 11 g Säuregemisch:

	Salzsäure g	Nitrosäure g	Schmp.		Salzsäure g	Nitrosäure g	Schmp.
I.	1.701	3.65	126°	V.	0.567	0.75	120°
II.	0.567	0.90	130°	VI.	0.567	0.75	119°
III.	0.567	0.80	124°	VII.	0.567	0.70	118.5°
IV.	0.567	0.80	121°	VIII.	0.567	0.65	118°

Aus den vereinigten ersten drei Fractionen resultirten bei der Wiederholung der fractionirten Ansäuerung der Salze 4.2 g Säure vom Schmp. 128.5°, aus den 5 übrigen Fractionen 1.3 g vom Schmp. 118.5°. Eine Trennung der erwarteten *o*- und *p*-Nitrophenoxypropionsäuren gelingt auf diesem Wege nicht, denn diese Isomeren schmelzen, wie später mitgetheilt werden wird, in reinem Zustande bei 157—159° bezw. 141—142°. Zum Nachweis der *o*-Säure wurde daher das Nitrosäuregemisch reducirt, um die *o*-Amidosäure in den in Alkali unlöslichen Ringkörper überzuführen.



Das Nitrosäuregemisch wurde in Eisessig gelöst und mit Eisenpulver versetzt, zuletzt auf dem Wasserbade gekocht. Die Reactionsmasse wurde mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht, aufgeköcht und filtrirt. Das Filtrat schied beim Einengen farblose, glänzende Krystalle aus, die bei 144—145° schmolzen, nachdem sie aus siedendem Wasser umkrystallisirt waren. Sie stellten das oben formulirte α -Methylphen- β -morpholon dar.

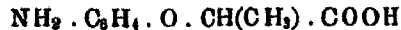


Weitere Mengen desselben wurden durch Auskochen der Eisenverbindungen mit Wasser gewonnen. Der Körper erwies sich in allen

¹⁾ Gazz. chim. ital. 21 [2], 401; 22 [1], 242.

Stücken identisch mit dem später zu beschreibenden Reductionsproduct der reinen Orthonitrophenoxypropionsäure.

Aus dem ersten Filtrat dieser Substanz, welches das Natriumsalz der *p*-Amidophenoxypropionsäure enthalten musste, schieden sich auf Salzsäurezusatz anfangs rothbraune Flocken aus, dann nach Hinzufügung von Natriumacetat eine rosafarbige, sandartige Masse. Letztere wurde durch Kochen mit Wasser und Thierkohle entfärbt und gelöst. Beim Erkalten des Filtrates fiel die reine *p*-Amidophenoxypropionsäure



vom Schmp. 219° aus.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Ber. C 59.67, H 6.08, N 7.73.
Gef. » 59.37, » 6.23, » 7.62.

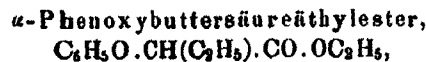
Die nadelförmigen Krystalle sind in heissem Wasser schwer, in kaltem fast garnicht löslich. Nach den angestellten Beobachtungen verlief also die Nitrirung der Phenoxypropionsäure im Sinne des bekannten Substitutionsgesetzes: Hauptmenge: Para-, geringere Menge: Ortho-Verbindung.

151. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XLIII. α -Phenoxy-Buttersäure, -Isobuttersäure und -Isovaleriansäure und deren Ester.

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

(Eingegangen am 26. März.)



wurde von A. Luchmann¹⁾ aus Phenolnatrium und α -Brombuttersäureäthylester dargestellt, unter Anwendung von überschüssigem Phenol (200 g statt 46 g). Die Darstellung gelingt aber, wie die unten gegebenen Zahlen zeigen, auch mit der theoretisch berechneten Menge Natriumphenolat. Der Ester siedet bei 41 mm von 175—180°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 69.23, H 7.69.
Gef. » 68.83, » 7.71.

Die Verseifung kann statt durch alkoholisches Kali (Luchmann), auch durch wässriges bewirkt werden, indem man 40 g Ester, 15 g Kalihydrat und 30 g Wasser kocht, bis Alles klar gelöst ist. Die wie

¹⁾ Diese Berichte 29, 1421.

üblich isolirte Säure schmilzt bei 82–83° (Luchmann: 96–99°).
Sie krystallisirt aus Ligroin in schönen, achtseitigen, gestreckten Tafeln.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66.67, H 6.67.
Gef. » 66.22, » 6.77.

Ihre Affinitätsconstante hat Hr. Dr. Centnerszwer bestimmt.

$$K = 0.0682.$$

Sie ist, wie zu erwarten war, etwas kleiner als die der Phenoxypropionsäure.

Als 4 g Säure der Destillation an der Luft unterworfen wurden, war die von Luchmann angegebene Abspaltung von Phenol (Sdp. 183°) nicht bemerkbar. Es wurden aufgefangen:

220–250°: 0.3 g	258–260°: 0.6 g
250–258°: 1.6 »	Rückstand: 0.2 »
258°: 1.3 »	Verlust: 0.0 »

Der Siedepunkt liegt mithin bei 258°. Die sämtlichen Fractionen erstarrten und schmolzen bei 82°.

Zum Vergleiche mit den in der vorhergehenden Mittheilung enthaltenen Umsetzungen des Brompropionesters wurden folgende Versuche angestellt:

Im Vacuum bei 120° zu constantem Gewicht getrocknetes Natriumphenolat (23.2 g) wurde mit 2 Mol.-Gew. Brombuttersäureäthylester (I, II) und mit 1 Mol.-Gew. Ester (III, IV) vier Stunden auf 160° erhitzt. Die Reaction war neutral.

Aus dem titrimetrisch ermittelten Bromnatriumgehalt berechnen sich folgende Werthe:

	Procente Um- setzung	Estergemisch		–100°	100–110°	Verkettungs- product berechnet
		berechnet	gefunden			
		g	g	g	g	g
I.	98	82.6	70.28	30.8	34.62	41.6
II.	99	82.6	76.1	30.9	35.17	41.6
III.	82	42.6	42.1	3.85	32.47	41.6
IV.	86	42.6	33.0	4.4	26.16	41.6

Die Rectification der Verkettungsproducte im Vacuum gab folgende Fractionen:

b in mm	I.	II.	III.	IV.	b in mm	I.	II.	III.	IV.
	4	8	4	6		4	8	4	6
100–110°	4.45	4.0	1.03	1.03	140–150°	13.3	1.63	0.96	—
110–120°	1.80	2.5	1.65	0.77	150–160°	0.86	—	—	—
120–130°	1.75	2.03	4.65	0.47	Rückstand	2.8	1.69	1.58	2.0
130–140°	12.36	25.01	24.68	23.89	Verlust	2.16	8.12	4.2	0.44

α -Phenoxyisobuttersäureäthylester,

Die quantitativ verfolgten Umsetzungen zwischen trockenem Phenolnatrium (23.2 g) und α -Bromisobuttersäureäthylester (I und II 2 Mol., III und IV 1 Mol.) zeigten nach vierstündigem Erhitzen auf 160°, wobei neutrale Reaction eintritt, folgendes Bild:

	Procente Um- setzung	Estergemisch		- 100°	100-150°	Verkettungs- product berechnet
		berechnet	gefunden			
		g	g	g	g	g
I.	97	82.6	79.18	37.33	32.24	41.6
II.	98	82.6	84.6	49.97	27.52	41.6
III.	90	42.6	48.2	3.8	30.04	41.6
IV.	88	42.6	40.54	4.56	30.65	41.6

Die Rectification der Verkettungsproducte im Vacuum ergab:

b in mm	I.	II.	III.	IV.	b in mm	I.	II.	III.	IV.
	3	6	7	4		3	6	7	4
100-110°	2.43	1.03	1.45	2.95	130-140°	1.74	14.45	0.56	1.0
110-120°	2.66	3.01	6.15	7.75	140-150°	0.76	0.68	—	—
120-130°	24.65	2.35	21.88	18.95	Rückstand	2.08	2.1	2.7	2.2
					Verlust	7.53	5.01	11.66	3.18

Wie man sieht, ist der Unterschied, ob eine oder zwei Mol.-Gew. Bromester zugesetzt wurden, bei den gebromten Buttersäureestern viel geringer als beim Brompropionsäureester.

Der α -Phenoxyisobuttersäureäthylester siedet unter 7 mm Druck zwischen 160-165°.

$C_{12}H_{16}O_2$. Ber. C 69.23, H 7.69.

Gef. » 68.85, » 7.58.

Zur Verseifung wurde der Ester mit der anderthalbfachen Menge des theoretisch erforderlichen Kalis, gelöst in der doppelten Menge Wasser, am Rückflusskühler bis zum Klarwerden gekocht. Beim Eindampfen krystallisirte das Kaliumsalz der Säure in grossen, wasserhaltigen, farblosen, rechtwinkligen Prismen aus, die im Exsiccator verwitterten. Die wässrige Lösung dieses Salzes gab auf Zusatz von verdünnter Salzsäure eine lockere, schneeweisse, krystallinische Fällung. (Ausbeute an Säure 95 pCt. der Theorie.) Die Phenoxyisobuttersäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadelaggregaten, bei langsamem Verdunsten in bis zu 1 cm langen, prismatischen, theilweise krenzartig verwachsenen Säulen, Schmp. 97.5-98.2°.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66.67, H 6.67.
Gef. » 66.42, » 6.78.

Die Destillation an der Luft ergab folgende Fractionen aus 5 g Säure.

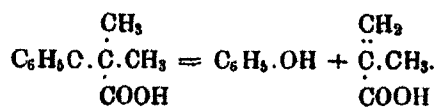
160—180°: 1.9 g	190—200°: 1.5 g
180—190°: 1.0 »	Rückstand: 0.5 »
	Verlust: 0.1 »

Die Säure war mithin vollständig zersetzt. Bei der Rectification dieser Fraction gingen a) $\frac{2}{3}$ von 160—170° (Sdp. ca. 165°), b) $\frac{1}{3}$ von 170—190° über.

Die Analysenresultate und die Siedepunkte deuten auf ein Gemisch von Methacrylsäure, $C_4H_6O_2$, Sdp. 160°, und Phenol, C_6H_6O , Sdp. 183°.

$C_4H_6O_2$.	Ber. C 50.0, H 4.44.
C_6H_6O .	» » 76.59, » 6.38.
Mittel	» » 63.29, » 5.41.
Gef. a)	C 61.98, H 6.58.
b)	» 67.10, » 6.71.

Zum Nachweis wurden die Destillate mit in Wasser suspendirtem Calciumcarbonat neutralisirt, die Masse mit Aether ausgeschüttelt und aus der ätherischen Lösung in der That Phenol isolirt. Die Calciumsalzlösung wurde eingedampft und dabei das polymere Calciummethacrylat erhalten. Dieses löste sich weder in Wasser, noch in verdünnter Salzsäure, wohl aber in Ammoniak und Natronlauge, sowie in 50-procentigem Alkohol. Aus letzterer Lösung schied concentrirte Salzsäure Flocken der polymeren Methacrylsäure ab. Die Destillation verlief mithin im Sinne der Gleichung:



Dass die Phenoxyisobuttersäure sich in der Hitze so verschieden gegenüber der α -Phenoxy-Propionsäure und -Normalbuttersäure verhält, ist nicht etwa darauf zurückzuführen, dass sie eine β -Säure,



ist. Denn erstens destillirt, wie in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilt wurde, die β -Phenoxypropionsäure unzersetzt, und zweitens schliesst sich die beschriebene Phenoxyisobuttersäure in ihrer elektrolitischen Leitfähigkeitsconstante $K = 0.0434$ den beschriebenen α -Phenoxyisobuttersäuren an. Wir müssen daher den Zerfall auf die sterisch-dynamische Wirkung der zweiten Methylgruppe zurückführen.

Zur Nitrirung wurden 10 g Säure in kleinen Portionen in 27.8 g unter -5° abgekühlte, rothe, rauchende Salpetersäure einge-

tragen. Nach $\frac{1}{4}$ Stunden war so eine klare, rothbraune Lösung entstanden, die beim Eingiessen in Eiswasser ein rothbraunes, klebriges Oel lieferte. Durch Ausschütteln mit Aether wurde dasselbe vom Wasser befreit und mittels Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieben concentrisch gruppirte Nadeln, die aber durch eine schwer zu entfernende, klebrige Masse verunreinigt waren. Nachdem die verschiedensten Solventien ebensowenig wie die Ueberführung in das Natriumsalz und fractionirtes Ansäuern zur Isolirung der erwarteten Para- und Ortho-Nitrophenoxyisobuttersäuren geführt hatten, wurde das halbfeste Gemisch der Spaltung unterworfen, um die beiden Nitrophenole nachzuweisen. Ein Vorversuch mit *o*-Nitrophenoxypropionsäure hatte ergeben, dass diese Säure sowohl nach dem Eindampfen mit concentrirtem Aetzkali, als besonders nach dem Kochen mit Kalihydrat- und Permanganat-Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure das mit Wasserdampf abtreibbare Orthonitrophenol lieferte.

Ebenso lieferte das Nitrirungsproduct der Phenoxyisobuttersäure nach der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung und darauf folgendem Ansäuern mit Schwefelsäure das durch Wasserdampf übertriebene Orthonitrophenol. Der Rückstand wurde ausgeäthert. Der Aether hinterliess einen Körper, der in Benzol gelöst und durch Ligroin gefällt hellgelbe, warzenförmige Nadelaggregate vom Schmp. $85-87^{\circ}$ darstellte. Der Analyse zu Folge liegt die Mononitrophenoxyisobuttersäure vor.

$C_{10}H_{11}O_5N$. Ber. C 53.33, H 4.88.
Gef. » 53.14, » 5.08.

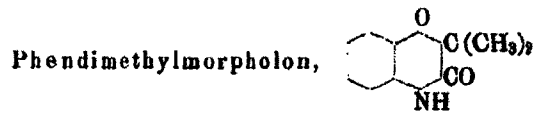
Das Nitrirungsproduct selbst konnte bei schärfster Winterkälte durch eiskalten, entwässerten Aether und durch Ligroin auf der Thonplatte in ein gelbes, trocknes Pulver verwandelt werden, das zwischen $74-77^{\circ}$ undeutlich schmolz und der Analyse nach eine Mononitroverbindung ist.

$C_{10}H_{11}O_5N$. Ber. C 53.33, H 4.88.
Gef. » 53.16, » 4.91.

Da die Para-Nitrophenoxyisobuttersäure, wie später mitgetheilt wird, bei 125° schmilzt, dürften die soeben erwähnten beiden Theile hauptsächlich aus der Orthoverbindung bestehen.

Als die rohe Nitrosäure, in der das Gemisch von Ortho- und Para-Verbindung zu vermuthen war, mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt wurde, entstand ein chlorhaltiges Product. Es wurde daher der Rest mit Eisenpulver und Essigsäure reducirt. Nachdem die Masse mit Soda übersättigt war, wurde abfiltrirt, die Natriumsalzlösung eingedampft, mit Aether ausgezogen, dann mit Essigsäure angesäuert

und wieder ausgeäthert. Paraamidophenoxyisobuttersäure konnte nicht isolirt werden. Aus dem eisenhaltigen Niederschlag extrahirte Aether eine in farblosen Blättchen krystallisirende Substanz, die nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 161.5° schmolz und der Analyse zu Folge das erwartete



war.

$C_{10}H_{11}O_2N$. Ber. C 67.79, H 6.21.
Gef. » 67.54, » 6.37.

Der Rest der Isobuttersäure verhindert mithin die Ringschliessung nicht und scheint den Eintritt der Nitrogruppe in die Orthostellung zu begünstigen, da weder Para-Nitrophenol bei der Oxydation der Nitrophenoxyisobuttersäure, noch Para-Amidophenoxyisobuttersäure bei der Reduction der Nitrosäure erhalten wurde.

α -Phenoxyisovaleriansäureäthylester,
 $C_8H_9O \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Quantitativer Verlauf der Umsetzungen von 28.2 g trockenem Phenolnatrium mit α -Bromisovaleriansäureäthylester (I und II 2 Mol.; III und IV 1 Mol.), 4 Stunden bei 160°, Reaction neutral.

	Procente Um- setzung	Estergemisch		— 100°	100—170°	Verkettungs- product berechnet
		berechnet	gefunden			
		κ	κ	κ	κ	κ
I.	99	90.6	97.1	49.27	34.40	44.4
II.	98	90.6	88.0	52.12	30.26	44.4
III.	91	46.6	46.66	7.03	35.27	44.4
IV.	85	46.6	48.7	9.75	31.39	44.4

Rectification der Verkettungsproducte:

b in mm	I.	II.	III.	IV.	b in mm	I.	II.	III.	IV.
	5	8	10	4		5	8	10	4
100—110°	3.25	1.6	1.92	2.66	140—150°	5.56	17.86	17.62	1.07
110—120°	2.87	3.05	3.06	2.45	150—160°	1.01	0.95	6.48	0.99
120—130°	3.99	3.25	1.92	3.85	160—170°	1.0	—	0.67	—
130—140°	16.72	3.55	3.56	20.37	Rückstand	2.11	2.1	2.46	2.55
					Verlust	11.32	3.49	2.04	5.01

Das Analysepräparat, ein farbloses Öl von schwachem Geruch, entstammt der Hauptfraction vom Sdp. 170—172° bei 30 mm.

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70.07, H 8.11.

Gef. » 69.71, » 8.37.

Die Verseifung mit Kalihydrat führte zur Säure, die anfangs ölig ausfiel, bald aber erstarrte. Aus Aether und dann aus Ligroin umkrystallisirt, stellt die Substanz farblose, zu Büscheln vereinigte, seidenglänzende, lange Nadeln dar vom Schmp. 81.5—82.3°. Sie ist in allen organischen Solventien leicht, in kaltem Wasser schwer löslich.

α -Phenoxyisovaleriansäure.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.04, H 7.21.

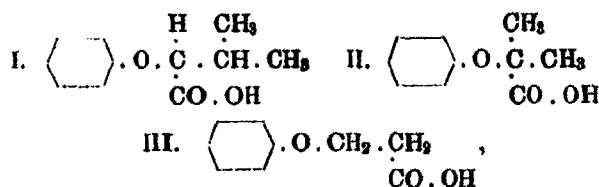
Gef. » 68.86, » 7.58.

Die von Hrn. Dr. Centnerszwer bestimmte Leitfähigkeit ergab $K = 0.0466$. Es liegt also eine α -Säure vor.

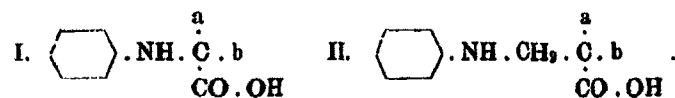
Beim Destilliren an der Luft ging die Säure fast unzersetzt über: Aus 3.5 g Säure wurden unterhalb 200° nur wenige Tropfen erhalten, in denen die Eisenchloridreaction Spuren von Phenol nachwies.

200—250°: 1.38 g 250—255°: 0.64 g
250°: 1.12 » Rückstand: 0.18 »

Die Destillate erstarrten und schmolzen wie die ursprüngliche Säure bei 80°, bezw. 81.5°. Die Säure destillirt demnach bei 250°. Vergleicht man ihre Constitution mit der bei der Destillation vollständig zerfallenden Phenoxyisobuttersäure.

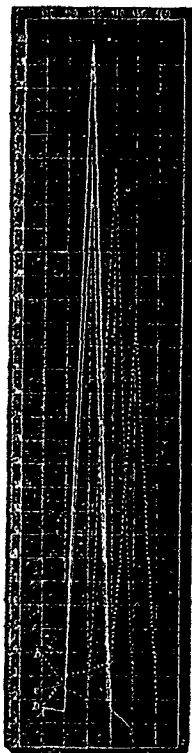


so erkennt man, dass der Zerfall durch die dreifache Verzweigung der letzten Säure hervorgerufen wird. Beziffert man diese Kohlenstoff-Sauerstoff-Kette, indem man den Ring mit 1, das Sauerstoffatom mit 2 u. s. w. bezeichnet, so erscheint I = 1:4.4:5:5 dynamisch begünstigter als II = 1:4.4.4. Auch III = 1:4:5 zerfällt nicht. Ganz anders lagen, wie früher¹⁾ mitgetheilt wurde, die Verhältnisse bei den Anilido-(Toluido)-säuren:

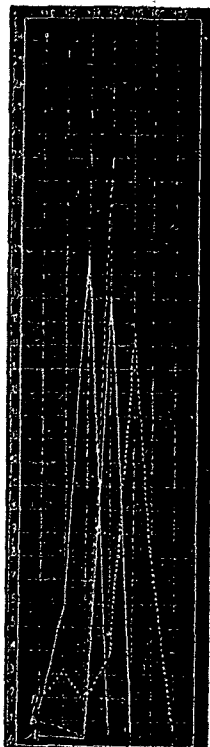


¹⁾ Diese Berichte 25, 2880.

Die α -Säuren (I) gaben bei raschem Erhitzen alle Kohlen-
säure ab, die β -Säuren (II) dagegen spalteten Anilin ab. Man



I.

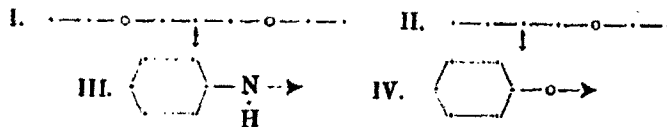


II.

kann also bei diesen Reac-
tionen nichtdavonsprechen,
dass der analoge Bau
die spezifischen Unter-
schiede zwischen Sauerstoff
und der Iminogruppe aus-
glichen.

Zum Schluss bringe ich
zwei Diagramme, welche die
Fractionscurven enthalten:
I. bei der Umsetzung von
Phenolnatrium mit 2 Mol.
Bromfettsäureester, II. mit
1 Mol. Ester bis zum Ein-
tritt neutraler Reaction.
Die Diagramme bringen
das schon in der vorher-
gehenden Mittheilung Er-
wähnte deutlich zum Aus-
druck, dass besonders bei
dem Phenoxypropionester
die Ausbeute im ersten Falle
grösser ist. Die Siede-
intervalle beziehen sich auf
das Vacuum. Vergleicht
man diese Diagramme mit
den früher für die Um-

setzung der α -Bromfettsäureester mit Natriummalonester¹⁾, mit
Natriumacetessigester²⁾ und mit Anilin³⁾ gegebenen, so sieht
man, dass der die Verkettung erschwerende Zuwachs an Methylen
im Ester (C = Isobuttersäureester; D = Isovaleriansäureester)



am stärksten zu Tage tritt beim Acetessigester (II), dann beim
Anilin (III), während die Bilder für Malonester (I) und Phenol (IV)
fast ganz übereinstimmen. Worin besteht die Aehnlichkeit dieser bei-

¹⁾ Diese Berichte 29, 983.

²⁾ l. c. 984.

³⁾ Diese Berichte 30, 2466.

den letzten Gebilde? Jenseits der Verkettungsstellen tritt in beiden völlige Symmetrie zu Tage: es können also offenbar die Verzweigungen im Esterrest gleichmässig nach zwei Seiten noch Ausweichstellen finden, zumal beim Malonester zwei Sauerstoffatome dieses erleichtern. Im Acetessigester aber bietet die links vom Pfeil stehende Kohlenstoffkette ein Hinderniss, und beim Anilin scheint durch die vom ungleichmässig belasteten Stickstoff ausgehenden Valenzrichtungen ein symmetrisches Anpassen nicht möglich zu sein. Auf letztere Verhältnisse werde ich noch bei den später zu bringenden Vergleichen der Kresole mit den Toluidinen zu sprechen kommen.

Bei der Ausführung der in dieser und der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Versuche hatte ich mich der werthvollsten Hilfe seitens der HHrn. Dr. H. Guntrum und Dr. R. Koch zu erfreuen.

152. C. Haesusermann: Zur Kenntniss der tertiären aromatischen Amine.

(III. Mittheilung.)

(Eingegangen am 26. März.)

In der Absicht, die von E. Bauer und mir¹⁾ über das Tetraphenyl-*o*-phenylendiamin gemachten Angaben zu vervollständigen, habe ich diese Verbindung nochmals in etwas grösserer Menge aus Diphenylaminkalium und *o*-Dichlorbenzol²⁾ hergestellt. Dabei wurde von dem früher beschriebenen Verfahren nur in so weit abgewichen, als der nach dem Abdestilliren des Petrolbenzins hinterbleibende Rückstand nicht mit Alkohol, sondern mit wenig Aceton versetzt wurde. Die hierdurch abgeschiedene, halb feste Masse lieferte dann nach dem Abpressen und nach dem oft wiederholten Umkrystallisiren aus Aceton mikroskopische Nadeln, welche die s. Z. angegebenen Eigenschaften besitzen und — wenn völlig rein — bei 137.5–138° schmelzen³⁾. Die Ausbeute beträgt ca. 5 pCt. der für das Diamin berechneten.

Versetzt man die Lösung dieses Körpers in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur mit einer concentrirten Lösung von Natriumnitrit, so nimmt die Flüssigkeit unter gleichzeitiger Entwicklung von Stick-

¹⁾ Diese Berichte 32, 1912.

²⁾ Die Ausbeute an *o*-Dichlorbenzol aus *o*-Chloranilin betrug diesmal ca. 70 pCt. der Theorie, gegen 25 pCt. bei dem s. Z. in kleinerem Maassstab ausgeführten Versuch.

³⁾ Auch der Schmelzpunkt des älteren Präparates liess sich durch Umkrystallisiren aus Aceton von 133–134.5° auf 137.5–138° erhöhen.

oxyden eine dunkelgrüne Färbung an. Nach 24-stündigem Stehenlassen findet man auf dem Boden des Gefäßes ein krystallinisches Pulver abgeschieden, welches nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bräunlich-gelbe Nadeln vom Schmp. 186—187° bildet und die Nitroverbindung des Tetraphenyl-*o*-phenylendiamins darstellt.

0.2315 g Sbst.: 18.2 ccm N (11°, 745 mm).

$C_{30}H_{23}N_3O_2$. Ber. N 9.21. Gef. N 9.19.

Der Körper löst sich leicht in Benzol, etwas weniger leicht in Eisessig sowie in Aceton und verhältnissmässig schwer in Alkohol.

Bringt man *m*-Dichlorbenzol¹⁾ und Diphenylaminalkalium unter den früher angegebenen Bedingungen zur gegenseitigen Einwirkung, so lässt sich aus dem Reactionsproduct auf dem oben beschriebenen Wege mittels Aceton ein Körper isoliren, welcher die gleichen Eigenschaften wie das Tetraphenyl-*o*-phenylendiamin besitzt²⁾. Insbesondere zeigen beide Präparate denselben Schmelzpunkt sowie dieselben Löslichkeitsverhältnisse und auch die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode mittels des Beckmann'schen Apparates in Aethylenbromidlösung ergab bei beiden Präparaten in genügender Uebereinstimmung den für $C_{30}H_{23}N_3$ berechneten Werth.

Da der aus *m*-Dichlorbenzol erhaltene Körper ausserdem beim Versetzen seiner Lösung in Eisessig mit Natriumnitrit unter bleibender Grünfärbung der Flüssigkeit bräunlich-gelbe Nadelchen vom Schmp. 186—187° liefert, so kann die Identität der beiden, aus *o*- und *m*-Dichlorbenzol entstehenden Tetraphenyl-phenylendiamine nicht wohl bezweifelt werden.

Wenn nun auch die Frage, in welchem Sinne die Atome bei der Bildung des tertiären Diamins aus den isomeren Dichlorbenzolen unter dem Einfluss der hohen Temperatur und des Alkalimetalls verschoben werden, einstweilen noch als eine offene anzusehen ist, so empfiehlt es sich doch, die seither benutzte Bezeichnung »*o*« für die bei 137.5—138° schmelzende Verbindung vorläufig beizubehalten.

Die auffallende Thatsache, dass die Products der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das *o*- und auf das *β*-Diamin bei annähernd gleicher Temperatur schmelzen und sich äusserlich nicht von einander unterscheiden, brachte mich auf die Vermuthung, dass das *β*-Diamin nichts anderes als unreines *o*-Diamin sei. Trotz oftmaligem Umkrystallisiren aus Aceton und Petrolbenzin gelang es aber nicht, den Schmelzpunkt des *β*-Tetraphenylphenylendiamins, welcher schon früher zu 127—129° angegeben wurde, wesentlich zu erhöhen. Ich

¹⁾ Das *m*-Dichlorbenzol wurde aus *m*-Chloranilin mittels der Sandmeyer'schen Methode hergestellt, wobei ca. 70 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten wurden.

²⁾ Die Ausbeute betrug auch in diesem Fall ca. 5 pCt. der berechneten.

muss deshalb die beiden Diamine nach wie vor als von einander verschieden betrachten, zumal da auch ein kleiner Unterschied in der Löslichkeit¹⁾ besteht. Im Uebrigen steht die Beobachtung, dass die Schmelzpunkte isomerer Nitroverbindungen sehr nahe beisammen liegen, nicht vereinzelt da, wie das Beispiel der 2.6- und 3.5-, bezw. der 2.4- und 2.5-Dinitrobenzoesäuren zeigt²⁾.

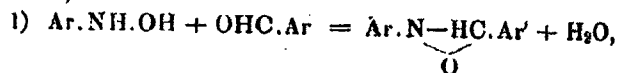
Schliesslich ist noch zu berichten, dass die Molekulargewichtsbestimmung des β - und des α -Tetraphenylphenylendiamins nach der Gefrierpunktmethode in Aethylenbromidlösung die Werthe 413 bezw. 405 ergab, während sich aus der Formel $C_{30}H_{24}N_2$ der Werth 412 berechnet.

Stuttgart, Technische Hochschule.

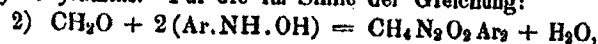
159. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf β -Arylhydroxylamine.

(Eingegangen am 20. März; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Während sich aromatische Aldehyde mit β -Arylhydroxylaminen in äquimolekularem Verhältniss zu *N*-Arylätthern der Benzaldoxime³⁾ condensiren,



betheiligen sich an der entsprechenden, unter Anwendung von Formaldehyd ausgeführten Reaction⁴⁾ — wenigstens in der ersten Phase des Processes — auf je ein Molekül des Aldehyds zwei Moleküle des Arylhydroxylamins. Für die im Sinne der Gleichung:



¹⁾ 1 Theil Tetraphenyl-*o*-phenylendiamin löst sich in ca. 800 Theilen Methylalkohol von 15°.

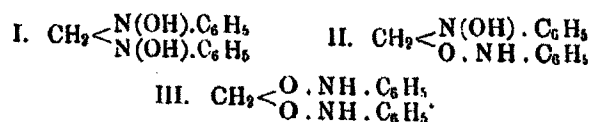
²⁾ Auch einzelne isomere Dinitrotoluole schmelzen bei annähernd gleicher Temperatur.

³⁾ Diese Berichte 27, 1556. Die dort bezüglich der Constitution geäusserte Vermuthung hat sich seitdem als zutreffend erwiesen. Eine ganze Reihe von *N*-arylirten Benzaldoximen $\text{Ar.N} \underset{\text{O}}{\text{—HC.Ar}'}$ findet man beschrieben

in den Dissertationen der HHrn. Blaskopf, L'Orsa, Stiegelmann, Feilmann, Dewas und Frl. Baum (1895—1899).

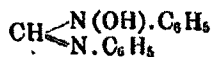
⁴⁾ Ein kurzer Bericht darüber findet sich in den »Verhandl. d. Züricher Naturforsch. Gesellsch. 1896, p. 78; ferner in der 1895 erschienenen Dissertation von C. Blaskopf.

entstehenden Condensationsproducte, unter welchen ich für die nachfolgende Betrachtung das Phenylderivat (Methylendiphenylhydroxylamin) als bestuntersuchtes auswähle, stehen von vornherein drei Formeln als gleichberechtigt zur Wahl:

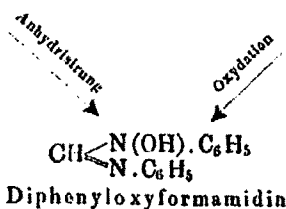


Von diesen ist die Letzte durch die in der folgenden Mittheilung näher erörterte Thatsache ausgeschlossen, dass Methylendiphenylhydroxylamin mittels Aluminiumamalgam in ein Gemenge von Anilin und Methylanilin zerlegt wird; auch die sehr intensiven Färbungen, welche durch Ferrichlorid und Kupferacetat erzeugt werden, würden mit dem Symbol III weniger als mit den beiden anderen vereinbar sein; ich habe ja bei früherer Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht, dass derartige Farbenercheinungen für sehr viele Hydroxylaminabkömmlinge vom Typus R.N(OH).R' charakteristisch sind.

Der directe Beweis für die Zweckmässigkeit der Formel I wurde durch Umwandlung des Methylendiphenylhydroxylamins, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$, in eine Base $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ geliefert, deren Constitution sich eindeutig im Sinne des Symbols:

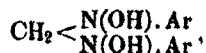


feststellen liess; die nämliche Base $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ — sie sei als Diphenyloxyformamidin bezeichnet — konnte durch Oxydation von Methylendianilid, $\text{CH}_2 < \begin{array}{l} \text{NH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH.C}_6\text{H}_5 \end{array}$, erhalten werden. Die genetischen Beziehungen des Methylendiphenylhydroxylamins zu den letztgenannten zwei Körpern, welche den Inhalt einer demnächst erscheinenden Abhandlung von Bamberger und Tschirner bilden:



beweisen, dass bei der Combination von zwei Molekeln Phenylhydroxylamin mit Formaldehyd die beiden Imidwasserstoffatome der Ersteren durch Methylen ersetzt werden. Die meisten der bisher

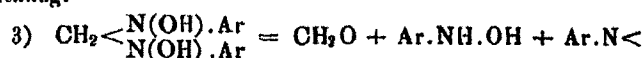
untersuchten Arylhydroxylamine verhalten sich analog; sie werden durch Formaldehyd in *N-N*-Methylen diarylhydroxylamine,



umgewandelt.

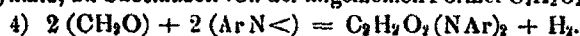
Dass diese Körper schwach saure Eigenschaften besitzen, ergibt sich aus den schon erwähnten, der ganzen Klasse eigenthümlichen Färbungen, welche durch Eisen- und Kupfer-Salze bewirkt werden; die Erscheinung beruht offenbar auf der Bildung von Salzen. Zugleich sind die Methylenäther basisch, denn sie lösen sich (am besten in frisch gefälltem Zustand) in Mineralsäuren auf und werden durch Bicarbonat wieder abgeschieden.

Bemerkenswerth ist ihre grosse Veränderlichkeit: Mineralsäuren, Aetzlaugen, selbst kochendes Wasser zerstören sie schon nach kurzer Einwirkung unter Bildung verschiedenartiger, im experimentellen Theil besprochenen Producte. Ohne Zweifel beginnen alle diese Zersetzungen mit einer hydrolytischen Dissociation der Aether in ihre Generatoren, Formaldehyd und Arylhydroxylamin, bezw. mit einem im Sinne der Gleichung:



stattfindenden Zerfall.

Die Zersetzlichkeit der Methylenverbindungen kommt besonders augenfällig in ihren Lösungen zur Erscheinung: Alkohol, Aceton, Benzol etc. nehmen die Aether zunächst farblos auf, aber schon nach kurzer Zeit zeigen derartige Lösungen einen gelblichen Ton, welcher bei weiterem Stehen erheblich an Intensität zunimmt. Die Ursache dieses für die ganze Familie charakteristischen Farbenwechsels besteht in einer ohne jeden äusseren Anstoss erfolgenden, in zwei Phasen verlaufenden Reaction: zunächst Zerfall im Sinne der vorstehenden Gleichung 3), dann Vereinigung der Spaltungsstücke, Formaldehyd und Arylimid, zu Substanzen von der allgemeinen Formel $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2(\text{NAr})_2$:



Der frei werdende Wasserstoff wird für Reductionszwecke verbraucht. Man kann natürlich auch — die Hypothese der intermediären Bildung des ungesättigten Arylimids vermeidend — als erste Phase hydrolytische Spaltung in Formaldehyd und Arylhydroxylamin, als zweite Phase Wiedervereinigung derselben im Sinne der späteren Gleichung 5) annehmen.

Die durch freiwillige Zersetzung der Methylen-Arylhydroxylamine entstehenden Condensationsproducte — ich nenne sie vorgreifend *N-Arylglyoxime* — sind intensiv gelb gefärbt, daher der schon erwähnte Farbumschlag. Man kann der Reaction selbstverständlich durch Zusatz von Formaldehyd zur frisch bereiteten Solution

der Methylenäther wirksam nachhelfen. Ebenso selbstverständlich ist es, dass die gelben Glyoximderivate unmittelbar (d. h. ohne Isolirung der intermediär entstehenden Methylenkörper) aus Formaldehyd und Hydroxylamin entsprechend der Gleichung:

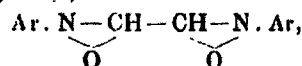
5) $2(\text{CH}_2\text{O}) + 2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}) = \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2(\text{NAr})_2 + 2(\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2$
darstellbar sind. Die nämlichen Körper entstehen auch, wenn man die *N*-Methylenaryhydroxylaminäther einige Zeit der Wirkung kochenden Wassers überlässt.

Diese gelben Condensationsproducte sind sämmtlich wohlkrystallisirte Substanzen und, obwohl ziemlich leicht zerlegbar, doch nicht selbstzersetzlich wie die Aether, aus welchen sie entstehen. Dass sie noch die Atomgruppe (Ar . N . O) enthalten, geht aus der Oxydirbarkeit zu Nitrosoarylen hervor, welche durch die verschiedenartigsten Oxydationsmittel (Fehling's Lösung, Ferrichlorid, Chromsäure . . .) aus ihnen erzeugt werden können. Kochende Mineralsäuren spalten Aryhydroxylamine bezw. deren Umwandlungsproducte ab, Alkalien rufen — in der Wärme einwirkend — die gleichen Erscheinungen wie bei β -arylirten Hydroxylaminen hervor. Entwicklung von Formaldehyd liess sich auf hydrolytischem Wege nicht erzielen.

Ich war noch mit Versuchen zur Aufklärung der gelben Condensationsproducte beschäftigt, als eine Abhandlung v. Pechmann's erschien¹⁾, welche mich aller weiteren Mühe überhob. Derselbe war den nämlichen Substanzen begegnet, als er Diazomethan zur Einwirkung auf Nitrosoaryle brachte. Ohne anfangs zu bemerken²⁾, dass die beim Studium dieser Reaction von ihm aufgefundenen Körper bereits auf anderem Wege von mir dargestellt und kurz beschrieben waren³⁾, unterwarf er sie einer analytischen Untersuchung, welche die Natur derselben in elegantester Weise aufhellte: er zeigte, dass sie sich in Glyoxal und Aryhydroxylamine zerlegen lassen und dass sie durch ein Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid in Oxanilide,



umgelagert werden können: Der aus diesen Thatsachen gezogenen Folgerung, dass jene gelben Substanzen von der Formel $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2(\text{NAr})_2$ *N*-Aryläther des Glyoxims,



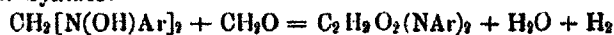
¹⁾ Diese Berichte 30, 2461 u. 2871.

²⁾ Wie mir H. v. Pechmann gütigst mittheilte, hat er die Identität seiner Körper mit den meinigen zu spät erkannt; er hat sich also durchaus keines bewussten Eingriffes in fremdes Arbeitsgebiet schuldig gemacht.

³⁾ 1896 in den Verhandlungen der Züricher Naturforsch. Gesellschaft und in Blaskopf's Dissertation.

darstellen¹⁾, schliesse ich mich um so mehr an, als v. Pechmann in der Lage war, seiner Formel auch eine synthetische Grundlage zu geben, indem er die nämlichen Körper aus Arylhydroxylaminen und Glyoxal aufbaute; β -substituirte Hydroxylamine condensiren sich bekanntlich mit Aldehyden zu *N*-Ethern der Aldoxime²⁾.

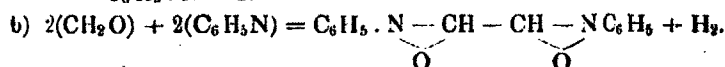
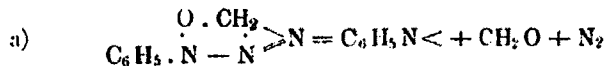
Auf den ersten Blick scheinen sich die v. Pechmann'schen Symbole im Widerspruch mit meinen Beobachtungen zu befinden, denen zu Folge die Glyoximäther, da sie aus *N,N*-Methylenaryhydroxylaminen und Formaldehyd entstehen, die in Ersteren enthaltene Atomgruppe $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{NAr} \\ \text{NAr} \end{matrix}$ besitzen sollten; allein v. Pechmann hat diesen Einwand bereits durch den berechtigten Hinweis entkräftet, dass meiner Synthese



sehr wohl eine Dissociation des Methylenäthers vorausgehen könne; die Möglichkeit einer solchen (wie ich zeigte, thatsächlich stattfindenden) Dissociation entzieht aber jedem Rückschluss von der Constitution der Methylenaryhydroxylamine auf diejenige der »Glyoximäther« den Boden.

Was den Bildungsmechanismus der Letzteren betrifft, so halte ich es für wahrscheinlich, dass die von v. Pechmann und von mir beobachtete Entstehungsweise in letzter Linie von gleicher Art ist. Ich vermüthe, dass bei v. Pechmann's Reaction zunächst ein bereits von diesem³⁾ angenommenes Additionsproduct aus Nitrosobenzol und Diazomethan von der Formel

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} - \text{N} \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N} \end{matrix}$ entsteht, welches allmählich in Formaldehyd, Arylimid und Stickstoff zerfällt; erstere Beiden condensiren sich dann unter der oxydativen Mitwirkung des (überschüssig vorhandenen) Nitrosobenzols nach der früheren Gleichung⁴ zum Glyoximäther¹⁾:



¹⁾ v. Pechmann discutirt (S. 2874) noch einige andere (übrigens theilweise von mir schon vorher in der Züricher Vierteljahrsschrift und in Blaschkopf's Dissert. erörterte) Formeln, welche auch mir weniger zweckmässig erscheinen, als die im Text benutzte.

²⁾ Diese Berichte 27, 1556.

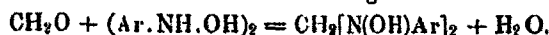
³⁾ Diese Berichte 30, 2874.

⁴⁾ Wer sich mit der Annahme der Arylimidbildung nicht befremden mag, kann natürlich (vgl. die auf die frühere Gleichung 4 folgenden Bemerkungen) Zerfall des Pechmann'schen Additionsproductes in Stickstoff, Form-


Der frei werdende Wasserstoff reducirt einen Theil des Nitrosobenzols zu Phenylhydroxylamin bzw. Azoxybenzol.

Man sieht, dass nach dieser Annahme v. Pechmann's Additionsproduct aus Nitrosobenzol und Diazomethan einerseits und Methylendiphenylhydroxylamin andererseits die nämlichen Dissociationsproducte, nämlich Formaldehyd und Phenylimid resp. Phenylhydroxylamin, und daher auch das nämliche Endproduct — *N*-Phenylglyoximäther — erzeugen.

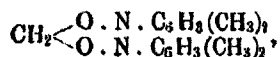
Die Vereinigung von Formaldehyd mit β -Arylhydroxylaminen erfolgt nicht immer im Sinne der Gleichung:



Es scheint, dass Alkylgruppen von bestimmter Stellung im Molekül der Hydroxylaminbase die Reaction in andere Bahnen lenken.

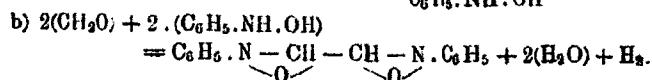
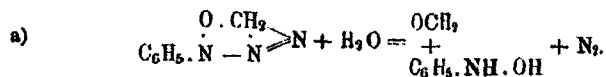
Frl. Baum ¹⁾ erhielt aus 2.5-Xylyl-1-hydroxylamin, , mit-

tels Formaldehyd ein Condensationsproduct, welches zwar die zu erwartende Zusammensetzung eines Methylenäthers $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$ zeigt, von den bisher erwähnten, gleichartig erzeugten Substanzen aber in wesentlichen Punkten abweicht. Die Lösung des Xylylderivats färbt sich weder für sich noch bei Zugabe von Formaldehyd gelb, erzeugt also unter diesen Umständen keine Glyoximäther, sie wird ferner weder durch Eisen- noch durch Kupfer-Salze gefärbt und ist gegen kochendes Wasser auffallend beständiger als die übrigen Methylenäther. Diese Sonderstellung des dimethylirten Condensationsproducts lässt es möglich erscheinen, dass dasselbe einen Methylensauerstoffäther,



darstellt. Da der aus Orthotolyhydroxylamin und Formaldehyd erhältliche Aether in seinem Verhalten ähnliche Abweichungen von den übrigen zeigt wie der von Frl. Baum dargestellte, so liegt die Vermuthung nahe, dass zur Hydroxylamingruppe in Orthostellung befindliche Alkyle dem Angriff des Formaldehyds am Stickstoffatom des Aryl-

aldehyd und Phenylhydroxylamin und Wiedervereinigung der Letzteren annehmen:



Das notwendige Wassermolekül wird ja immer vorhanden sein.

¹⁾ Dissertation S. 61.

hydroxylamins im Wege stehen und denselben auf das Sauerstoffatom ablenken. Ob diese Hypothese zutreffend ist, soll durch Versuche geprüft werden.

Experimenteller Theil.

Methylen-*N,N*-Diphenylhydroxylamin¹⁾, $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{N(OH).C}_6\text{H}_5 \\ \text{N(OH).C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

Man fügt zu einer eiskalten Lösung von 20 g Phenylhydroxylamin (2 Mol.) in 100 ccm Alkohol 7.5 g (1 Mol.) einer 40-procentigen Formalinlösung und nach halbstündigem Stehen — ohne vorherige Filtration der inzwischen abgeschiedenen Krystalle — 800 ccm abgekühltes Wasser; nach weiteren 30 Minuten wird der dicke Krystallbrei abgesaugt. Das mit neuen Mengen Formaldehyd bis zu schwachem, aber deutlichem Geruch versetzte Filtrat setzt innerhalb anderthalb bis zwei Stunden eine zweite Krystallisation ab, welche rein genug ist, um mit der ersten vereinigt werden zu können; man Sorge, dass die Temperatur andauernd auf 0° bleibt und schütze vor starker Belichtung. Ausbeute 20—21 g.

Das Rohproduct ist in der Regel völlig rein, anderenfalls genügt es, dasselbe mit wenig Alkohol zu verreiben und nochmals scharf abzusaugen. Falls man es umkrystallisiren will, nehme man in Anbetracht seiner Zersetzlichkeit jedesmal nur kleine Mengen, welche in wenig kaltem Chloroform oder Benzol zu lösen sind; auf Zusatz von Petroläther scheidet sich der Aether in prächtigen Krystallen aus.

Weisse, in feuchtem Zustand sich allmählich gelb färbende, seidenglänzende Nadeln, welche — in ein auf 100° vorgeheiztes Bad getaucht — unter lebhaftem Aufschäumen bei 106.5° schmelzen. Leicht löslich in Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, etwas schwieriger in kaltem Alkohol, wenig in kaltem Ligroin, kaum in Wasser.

0.1620 g Sbst.: 0.4076 g CO₂, 0.0920 g H₂O. — 0.1995 g Sbst.: 0.4940 g CO₂, 0.1107 g H₂O. — 0.1682 g, 0.4163 g CO₂, 0.0962 g H₂O. — 0.1888 g Sbst.: 21.5 ccm N (23°, 723 mm).

C₁₃H₁₄N₂O₂. Ber. C 67.83, H 6.09, N 12.17.
Gef. » 68.20, 67.52, 67.5, » 6.27, 6.17, 6.36, » 12.17.

Wenig Eisenchlorid erzeugt in der frisch bereiteten Lösung des Aethers eine intensive, bräunlich violette, beim Umschütteln aber momentan wieder verschwindende Färbung; bei Zusatz von mehr Eisensalz bleibt sie bestehen und es tritt Geruch nach Nitrosobenzol auf; beim Verdünnen mit Wasser verschönt sich die Farbe zu reinem Violet. — Alkoholisches Kupferacetat färbt tief dunkelgrün; auch

¹⁾ Diese Substanz ist bereits 1894 dargestellt und zuerst in der Dissertation von Blaskopf (Zürich 1895), dann in den Verhandlungen der Züricher Naturforsch. Gesellschaft (1896 S. 178) beschrieben. Später ist sie auch in einem Patent der Firma Kalle & Co. (87972, Kl. 12) erwähnt.

hier verschwindet der Effect wieder, wenn man zu wenig Kupfersalz nimmt. Beim Kochen hellt sich die Flüssigkeit auf unter Abscheidung von Kupferoxydul und Entwicklung von Nitrosobenzolgeruch. Bei Verwendung ätherischer Lösungen des Esters ist die Färbung noch intensiver.

Fehling's Lösung, Chromsäuregemisch und viele andere Oxydantien erzeugen Nitrosobenzol.

Verreibt man den Methylenäther mit verdünnter ($\frac{2}{1}$ -normaler) Salzsäure, so löst er sich vollständig und ohne Farbe auf, Natriumbicarbonat scheidet ihn unverändert wieder ab; beim Stehen aber wird die saure Lösung mehr und mehr gelb und scheidet im Verlauf von etwa 20 Minuten ein orangegelbes Pulver aus; Erwärmen beschleunigt diesen Vorgang. Ich habe die Untersuchung desselben abgebrochen, als ein Patent¹⁾ von Kalle erschien, in welchem dasselbe Zersetzungsproduct beschrieben und als Chlorhydrat des Anhydro-*p*-Hydroxylaminobenzylalkohols $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix} - H_2O)_x$ charakterisirt ist.

Natronlauge verändert Methylendiphenylhydroxylamin (bei nicht zu langer Einwirkungsdauer²⁾) nicht merkbar, wenn man für Luftabschluss sorgt; sobald aber Sauerstoff Zutritt, entsteht eine zuerst nach Nitroso-, dann nach Nitro-Benzol riechende Emulsion; die Erscheinungen sind ähnlich wie beim Zusammentreffen von Phenylhydroxylamin mit Lauge und Luft²⁾.

Digerirt man den Methylenäther mit kochendem Wasser, so färbt er sich fast momentan gelb und verwandelt sich alsbald in eine dicke, nach Azobenzol, Nitrosobenzol und Isonitril riechende Emulsion; allmählich sammelt sich am Boden des Gefäßes ein schweres, rothbraunes

¹⁾ Klasse 12, 87972. Man erhält aus Phenylhydroxylamin und Formaldehyd — je nach den Bedingungen, unter welchen dieselben auf einander reagiren — entweder *N,N*-Methylendiphenylhydroxylamin, $CH_2 \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{OH} \cdot C_6H_5 \\ \text{N}(\text{OH}) \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$, oder den Phenyläther des Glyoxims, $C_6H_5 \cdot \overset{\text{O}}{\text{N}} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{CH} \cdot \text{CH} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N} \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$, oder Anhydro-*p*-hydroxylaminobenzylalkohol $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot (\text{OH}) \\ \text{NH} \cdot (\text{OH}) \end{smallmatrix} - H_2O)_x$.

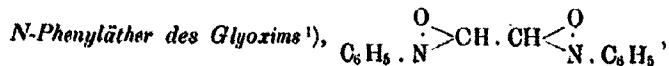
Kocht man *N,N*-Methylendiphenylhydroxylamin mit verdünnten Mineralsäuren, so bemerkt man keinen oder bestenfalls nur sehr schwachen Geruch nach Formaldehyd, da derselbe — sobald er abgespalten ist — wieder für andere Reactionen in Anspruch genommen wird. Man riecht stets Azobenzol, weil die Mineralsäure Phenylhydroxylamin erzeugt, welches als Zersetzungsproduct Azoxybenzol liefert; Letzteres riecht bekanntlich mit Wasser orhitzt nach Azobenzol.

²⁾ Diese Berichte 33, 272.

Öl an, das nach etwa 5 Minuten in der noch heissen Flüssigkeit brüchlig krystallinisch erstarrt. Abgesaugt und einmal aus kochendem Benzol umkrystallisirt, bildet dieses Zersetzungsproduct glänzend gelbe Nadeln vom constanten Schmp. 182–183°. Es ist nichts Anderes als der unten beschriebene *N*-Phenylglyoximäther.

Natriumnitrit erzeugt in der klaren, farblosen Lösung des Methylendiphenylhydroxylamins eine grünlich gelbe Färbung, schwache Trübung und Nitrosobenzolgeruch; es wirkt also oxydirend.

Aluminiumamalgam reducirt den Aether zu einem Gemisch von Anilin und Methylanilin (vergl. die folgende Mittheilung); Kupfersulfat anhydrisirt ihn, wie demnächst gezeigt werden wird, zu Diphenyl-oxiformamidin.



entsteht aus der mit Formaldehyd versetzten alkoholischen Lösung des Phenylhydroxylamins, wenn man den sich zunächst ausscheidenden Methyläther nicht rechtzeitig abfiltrirt; er geht dann allmählich wieder in Lösung, sich in das Glyoximderivat verwandelnd, das nach längerem Stehen auskrystallisirt. Dasselbe bildet sich auch bei Behandlung des Methyläthers mit kochendem Wasser. Man stellt es zweckmässig aus der reinen Methylenverbindung dar, indem man sie (1 Molekül) mehlförmig mit Wasser verreibt und nach Zusatz von 40-procentiger Formalinlösung (1 Molekül) kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt; nebenher entstehen geringe Mengen (offenbar durch Anlagerung von Formaldehyd an Nitrosobenzol erzeugten) Formylphenylhydroxylamins; dasselbe bleibt im Filtrat der Glyoximverbindung, dem es durch Ausäthern entzogen werden kann; zur Reindarstellung verwandelt man es in alkoholischer Lösung mittels Kupferacetat in das hellgraugrüne, in Alkohol sehr schwer lösliche Kupfersalz.

Das Phenylglyoxim lässt sich auch in der Weise herstellen, dass man die alkoholische oder acetonische Lösung des Methylendiphenylhydroxylamins einige Zeit mit Formalin stehen lässt.

Aus erkaltendem Alkohol goldgelbe, stark glänzende, am Licht sich bräunende und dabei Isonitrilgeruch annehmende Nadeln vom Schmp. 182–183°; in den üblichen organischen Solventien — ausser Petroläther und Ligroin — in der Wärme leicht löslich; auch kochendes Wasser nimmt (zwar geringe, aber) merkbare Mengen auf. Ferrichlorid, Fehling's Lösung, Chromsäure oxydiren zu Nitrosobenzol. Mineralsäuren spalten Phenylhydroxylamin bezw. dessen Umwandlungsproducte und zugleich — wie Hr. v. Pechmann fand — Glyoxal ab. In gleichem Sinne wirken Aetzlaugen.

¹⁾ Vergl. die Züricher Vierteljahrsschrift 1896, S. 178 und v. Pechmann, diese Berichte 30, 2875.

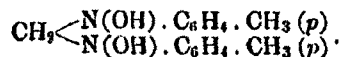
0.1287 g Sbst.: 0.3329 g CO₂, 0.0649 g H₂O. — 0.1727 g Sbst.: 0.4444 g CO₂, 0.0884 g H₂O. — 0.1315 g Sbst.: 0.3400 g CO₂, 0.061 g H₂O. — 0.1495 g Sbst.: 16.6 ccm N (23.5°, 729 mm).

C₁₄H₁₂N₂O₂. Ber. C 70.0, H 5.0, N 11.60.
Gef. » 70.53, 70.17, 70.50, » 5.6, 5.36, 5.15, » 11.93.

Mol.-Gewichts-Bestimmung. Kryoskopisch.
Benzol = 16.14 g.

Sbst.	Depression	M.	M (ber.)
0.0821 g	0.118°	210	240

Methylen-*N, N*-Diparaditolyldihydroxylamin¹⁾,



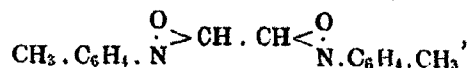
Weisse, glänzende, bei 103° schmelzende Nadeln, leicht löslich in den üblichen organischen Solventien, kaum in Wasser, schwierig in Petroläther. Aus einem Gemisch von Letzterem und Chloroform gut umkrystallisierbar. Die anfangs farblosen Lösungen werden in Folge der Bildung des *N*-Tolyldiglyoxims bald gelb. Das Verhalten entspricht im Wesentlichen der beim Homologen gegebenen Beschreibung; auch hier beobachtet man die charakteristischen Eisen- und Kupfer-Färbungen, deren Nuance sich von der oben geschilderten nicht unterscheidet.

0.1415 g Sbst.: 0.3609 g CO₂, 0.0912 g H₂O. — 0.1546 g Sbst.: 16 ccm N (17°, 718 mm).

C₁₄H₁₂N₂O₂. Ber. C 69.76, H 6.98, N 10.85.
Gef. » 69.55, » 7.16, » 11.20.

Ferrichlorid, Chromsäure, Mercurinitrat etc. oxydiren zu Nitrosotoluol.

N-Paratolyläther des Glyoxims²⁾,



krystallisirt aus erkaltendem Alkohol in goldgelben, stark atlasglänzenden Blättchen oder flachen Nadeln, deren stark von der Erhitzungsart abhängiger Schmelzpunkt durchschnittlich bei 208° liegt. Leicht löslich in Chloroform, kochendem Benzol und Pyridin, schwer in kaltem Alkohol, Aether, Aceton, sehr wenig in Petroläther und Ligroin. Die Krystalle färben sich am Licht bräunlich und nehmen dabei Isonitrilgeruch an.

¹⁾ Nach Versuchen von Hrn. L'Orsa, vergl. Dissertation 1896. Darstellungsmethode in allen Fällen ähnlich wie beim Phenylderivat; das gilt auch für die verschiedenen *N*-Aryldiglyoximäther.

²⁾ Nach Versuchen von Hrn. L'Orsa, Diss. (1896).

0.1532 g Sbst. : 0.4035 g CO₂, 0.0856 g H₂O. — 0.1699 g Sbst. : 0.4466 g CO₂, 0.0915 g H₂O. — 0.1570 g Sbst. : 15.3 ccm N (20°, 729 mm). — 0.1700 g Sbst. : 16.3 ccm N (19°, 725.5 mm).

C₁₆H₁₆N₂O₂. Ber. C 71.68, H 5.97, N 10.44.

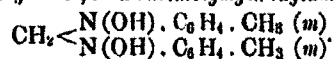
Gef. » 71.70, 71.70, » 6.20, 6.00, » 10.47, 10.55.

Kocht man die mit Eisessig befeuchteten Krystalle andauernd mit verdünnter Schwefelsäure (1:3), so entsteht Tolhydrochinon (Schmp. 125°), aus zunächst abgespaltenem *p*-Tolylhydroxylamin erzeugt; in entsprechender Weise bewirkt siedende Salzsäure die Bildung von *p*-Toluidin und *o*-Chlor-*p*-toluidin, beides Producte der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf *p*-Tolylhydroxylamin.

Chromsäuregemisch, Eisenchlorid und viele andere Oxydationsmittel verwandeln den Glyoximäther in *p*-Nitrosotoluol.

In der Mutterlauge dieses gelben Glyoximderivats findet sich eine Reihe anderer Reactionsproducte vor, welche von Hrn. L'Orsa in seiner Dissertation beschrieben sind; sie bedürfen noch eingehenderer Untersuchung.

*Methylen-N, N-Dimetatolylhydroxylamin*¹⁾,



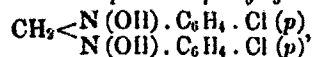
Weisse, glänzende, bei 118° schmelzende Nadeln, in kaltem Alkohol nicht ganz leicht, wenig in Petroläther und Ligroin, unschwer in Aether, Aceton, Chloroform löslich. Gut umkrystallisierbar aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther. Auch hier werden die zunächst farblosen Lösungen sehr rasch gelb (s. oben).

0.0886 g Sbst. : 9.05 ccm (21°, 726 mm).

C₁₅H₁₅N₂O₂. Ber. N 10.85. Gef. N 11.12.

Das Verhalten gegen Ferrichlorid, Kupferacetat, Mineralsäuren, lufthaltiger Natronlauge etc. entspricht ganz demjenigen der Homologen.

Methylen-N, N-Diparachlorphenylhydroxylamin,



von Hrn. Tschirner aus Formaldehyd und *p*-Chlorphenylhydroxylamin dargestellt. Weisse, in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol leicht, in Petroläther und Ligroin schwer lösliche Nadeln, welche bei 103°, nach dem Wiedererstarren aber erst gegen 140° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. In frisch gefälltem (milchigem) Zustand leicht in Mineralsäuren löslich und durch raschen Zusatz von Bicarbonat wieder fällbar. Eisenchlorid scheidet aus der schwefelsauren Lösung *p*-Chlornitrosobenzol ab. Alkalien zersetzen bei Luftzutritt sofort; setzt man z. B. zur alkoholischen Lösung Natronlauge, so fallen weisse Krystallflocken von *p-p*-Dichlorazoxybenzol aus

¹⁾ Von Hrn. Tschirner dargestellt.

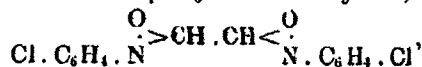
(Schmp. 155°), offenbar aus primär abgespaltenem Chlorphenylhydroxylamin entstehend.

Eisenchlorid und Kupferacetat erzeugen die für die ganze Körperklasse charakteristischen, bei Zusatz ungenügender Mengen des Metallsalzes durch Umschütteln wieder verschwindenden Färbungen.

0.2529 g Sbst. : 0.2422 g AgCl.

$C_{13}H_{13}N_2O_3Cl_2$. Ber. Cl 23.72. Gef. Cl 23.62.

N-Parachlorphenyläther des Glyoxims,

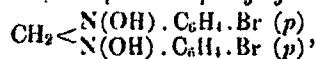


erhielt Hr. Tschirner, als er die alkoholisch-wässrige Mutterlauge der vorigen Verbindung längere Zeit mit Formaldehyd stehen liess; wird zweckmässiger dargestellt, indem man den fein zerriebenen Methylenäther gelinde mit Formalinlösung erwärmt.

Aus erkaltendem Benzol stark glänzende, goldgelbe Blättchen; Schmp. 239—240°. Mässig in Alkohol, ziemlich in kochendem Benzol und schwer in Petroläther und Ligroin löslich.

Die Formel ergibt sich aus der Entstehungsweise und der Ueberführbarkeit in Glyoxalosazon (gelbe Blättchen vom Schmp. 179°), welches beim Erwärmen mit 50-procentiger Essigsäure und Phenylhydrazin entsteht.

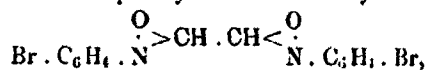
Methylen-N, N-Diparabromphenylhydroxylamin,



scheidet sich in glänzend weissen, bei 95° schmelzenden Nadeln aus, wenn man eine eiskalte, alkoholische Lösung von Parabromphenylhydroxylamin, welcher man nach 30—40 Minuten langem Stehen Wasser hinzugesetzt hat, einige Zeit sich selbst überlässt. Ich gebe den Schmelzpunkt nur als angefahren an, da diese Verbindung nicht näher untersucht, sondern nur zur Darstellung der folgenden benutzt wurde.

Sie gleicht durchaus den oben beschriebenen Methylenäthern; Ferrichlorid färbt ihre alkoholische Lösung violett, Kupferacetat dunkelgrün. Oxydationsmittel verwandeln sie leicht in *p*-Bromnitrosobenzol.

*N-Parabromphenyläther des Glyoxims*¹⁾,



entsteht, wie Hr. Stiegelmann feststellte, wenn man die vorhergehend beschriebene Substanz nicht rechtzeitig abfiltrirt, sondern

¹⁾ Nach Versuchen von Hrn. Stiegelmann; vgl. dessen Dissertation 1896. Ich habe diese Verbindung zuerst in den Verhandlungen der Züricher Naturforsch. Gesellschaft (1896, S. 178) als goldgelbe Nadeln von Schmp. 230° beschrieben; später ist sie auch von v. Pechmann erhalten worden (diese Berichte 30. 2876), welcher aber den Schmp. zu 278° angibt.

einige Zeit in der Mutterlauge verweilen lässt; ebenso wenn man die mit Formaldehyd versetzte, alkoholische Lösung des reinen Methyläthers einige Zeit sich selbst überlässt.

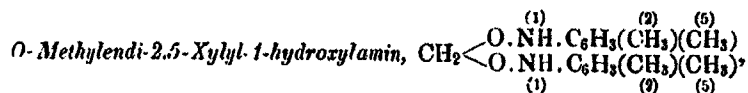
Glänzende, goldgelbe Nadelchen vom Schmp. 230°, in heissem Benzol mässig, in kaltem schwer, ebenso in Aceton und besonders Ligroin schwer löslich; ziemlich leicht in Alkohol und Chloroform löslich

0.1017 g Sbst.: 0.1558 g CO₂, 0.0238 g H₂O. — 0.1153 g Sbst.: 0.1784 g CO₂, 0.0327 g H₂O. — 0.1648 g Sbst.: 0.2530 g CO₂, 0.0427 g H₂O. — 0.1297 g Sbst.: 8.5 ccm N (19°, 736 mm). — 0.1204 g Sbst.: 8.0 ccm N (18.5°, 735 mm).

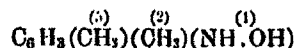
C₁₄H₁₀N₂O₂Br₂. Ber. C 42.21, H 2.51, N 7.03.
Gef. » 41.78, 42.19, 41.8, » 2.52, 3.15, 2.87, » 7.26, 7.47.

Kochender Eisessig zersetzt den Aether allmählich unter Bildung von *p-p*-Dibromazoxybenzol (Schmp. 169–170°) und *p*-Bromanilin¹⁾; beides sind Umwandlungsproducte zunächst entstehenden *p*-Bromphenylhydroxylamins. In ähnlichem Sinne wirkt siedende, verdünnte Schwefelsäure, welche die oben genannten Körper, ferner *o-p*-Dibromanilin u. A. erzeugt.

In den Mutterlaugen des Glyoximäthers finden sich noch zwei andere, in weissen Nadeln krystallisirende Körper²⁾.



erhielt Frl. Marie Baum³⁾ aus dem Xylylhydroxylamin,



(Schmp. 91.5°), als sie seine eiskalte, alkoholische Lösung mit der berechneten Menge Formaldehyd stehen liess; geringe Mengen zugleich erzeugten Azoxyxylols (Schmp. 110°) können durch Petroläther, welcher diesen Körper leicht löst, unschwer beseitigt werden.

Die Methylverbindung krystallisirt aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther in glänzend weissen, bei 125° schmelzenden Nadeln. In Alkohol und Aceton bei Siedetemperatur sehr leicht, viel schwieriger in der Kälte, schwer in Ligroin und Petroläther, leicht in Benzol und Chloroform löslich.

¹⁾ Dabei entstehen wahrscheinlich noch andere Zersetzungsproducte des Bromphenylhydroxylamins, deren Untersuchung — weil ohne Interesse — unterblieb.

²⁾ Vgl. Stiegelmann, Dissertation S. 103 (1896).

³⁾ Vgl. die Dissertation, Zürich 1899, S. 61.

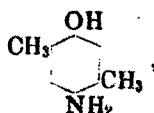
0.119 g Sbst.: 0.3129 g CO₂, 0.0858 g H₂O. — 0.1089 g Sbst.: 0.2854 g CO₂, 0.0756 g H₂O.

C₁₇H₂₇N₂O₂. Ber. C 71.82, H 7.69.
Gef. „ 71.71, 71.47, „ 8.01, 7.71.

Ungleich beständiger als die zuvor beschriebenen *N*-Aether; die Lösungen der Xylylverbindung färben sich nicht gelb, selbst nicht nach Zugabe von Formaldehyd. Auch die charakteristischen Farbreactionen, welche sonst durch Eisen- und Kupfer-Salze (s. oben) verursacht werden, bleiben aus.

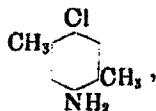
Kochendes Wasser zersetzt den Xylyläther auffallend schwieriger als die Stickstoffäther.

Kalte, verdünnte Mineralsäuren nehmen ihn salzbildend auf, wie man am besten sieht, wenn man seine alkoholische Lösung in Erstere einträgt: es entsteht keine Fällung. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure tritt unter Gelbfärbung erst Chinon-, dann Formaldehyd-Geruch auf und nach ganz kurzer Zeit lässt sich das Aminoxylenol,



an allen seinen charakteristischen Reactionen nachweisen; offenbar findet zunächst Spaltung in Formaldehyd und Xylylhydroxylamin¹⁾ statt.

Analog wirkt kochende Salzsäure, welche so rasch Dimethyl-*p*-Chloranilin,



erzeugt, dass dasselbe schon nach 5 Minuten der alkalisirten Lösung durch einen Dampfstrom entzogen werden kann; es wurde durch den Schmp. (91°) und das schwerlösliche Sulfat identificirt. Die Base entsteht aus primär erzeugtem Xylylhydroxylamin²⁾. Im alkalischen Filtrat des Chlorxylylidins befindet sich das schon erwähnte Aminoxylenol.

Auch Alkalien scheinen in gleichem Sinne, Xylylhydroxylamin erzeugend, zu wirken, denn die durch dieselben hervorgerufenen Er-

¹⁾ Dieses liefert mit verdünnter Schwefelsäure, neben Azoxyxylool, Xylohydrochinon (etwas Xylochinon) und Aminoxylenol; vgl. die Dissertation von Frl. Baum.

²⁾ Salzsäure verwandelt Xylylhydroxylamin in das dimethylierte Parachloranilin vom Schmp. 91°; zugleich entstehen Spuren von Dichlor-*p*-xylylidin, Xylylidin und sauren Substanzen; vgl. die Dissertation.

scheinungen (Emulsion, Nitroxylgeruch) sind die nämlichen, welche man beim Vermischen von Xylylhydroxylamin mit Aetzlaugen beobachtet.

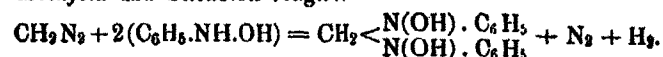
Der Baum'sche Aether (die oben für denselben benutzte Formel ist noch gründlicher zu beweisen) soll später zum Gegenstand eingehenderer Untersuchung gemacht werden.

Zürich. Analytisch-chemisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.

154. Eug. Bamberger und Fred Tschirner: Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf β -Arylhydroxylamine. (Eingeg. am 20. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Nach vielen vergeblichen¹⁾ Bemühungen zur Gewinnung des β -Phenylhydroxylaminmethyläthers haben wir versucht, diesen Körper unter Anwendung des Diazomethans²⁾, bekanntlich eines sehr eleganten Methylierungsmittels, darzustellen. Der Versuch verlief zwar ebenso erfolglos wie alle früheren, hat aber doch ein mittheilenswerthes Resultat ergeben.

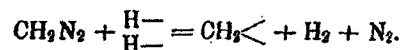
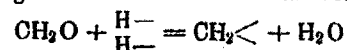
Das Diazomethan wirkt in unerwarteter Weise: es erzeugt nicht den Methyl-, sondern den Methylen-Aether, indem es wie ein Gemisch von Methylen und Stickstoff reagirt:



Die beiden Wasserstoffatome des Phenylhydroxylamins, an deren Stelle das Methylen tritt, werden zur theilweisen Umwandlung der Base in Anilin verbraucht.

Der resultirende Körper ist nichts Anderes als das in der vorhergehenden Mittheilung beschriebene, aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin erhältliche *N,N*-Methylen-diphenylhydroxylamin.

Die Uebertragung des Versuchs auf eine Reihe anderer Arylhydroxylamine (*m*-Tolyl-, *p*-Tolyl-, 2.5 Xylyl- . . .) überzeugte uns von der allgemeineren Anwendbarkeit der Reaction; die Einwirkungsproducte des Diazomethans erwiesen sich in jedem einzelnen Fall identisch mit jenen Methylenäthern³⁾, welche man so bequem aus alkoholischen Arylhydroxylaminlösungen durch Zusatz von Formaldehyd darstellen kann.



¹⁾ S. d. Dissertationen v. Blaskopf (1896) und Tschirner (1899).

²⁾ Dessen Anwendung für diesen Fall Hr. v. Pöschmann freundlichst gestattet.

³⁾ S. die vorhergehende Mittheilung und die dortigen Bemerkungen über die Formel der Xylylverbindung.

So entstand auch mittels Diazomethan (wie mittels Formaldehyd) aus 2.5-Xylyl-1-hydroxylamin nicht der *N*-, sondern der *O*-Aether¹⁾.

Gewisse Hydroxylamine werden durch Diazomethan nicht verändert, z. B. *p*-Chlorphenylhydroxylamin, welches sich in einer ätherischen Lösung des Gases ganz langsam (im Verlauf mehrerer Wochen) in *p*-Dichlorazoxybenzol (Schmp. 155°) umwandelte.

Die von uns beobachtete Wirkungsweise des Diazokörpers lässt auf eine Dissociation desselben in Stickstoff und Methylen schliessen. Letzteres haben wir thatsächlich — zwar nicht als solches, wohl aber in Form eines festen Polymeren — jedesmal isoliren können, wenn wir das Diazoparaffin auf ein β -substituirtes Arylhydroxylamin zur Einwirkung brachten; die Menge war aber durchgehends so gering, dass wir die Einzelerträge einer grösseren Versuchsreihe sammeln mussten, um die Zusammensetzung dieses Nebenproductes feststellen zu können.

Eine theilweise — übrigens immer nur minimale — Umwandlung des Diazomethans in Stickstoff und Polymethylen vollzieht sich auch bei ganz andersartigen Reactionen; so z. B. wenn Diazomethan einige Zeit mit Phenylnitroformaldehydrazon¹⁾, $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{N}_2H \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ oder mit Nitroacetaldehydrazon, $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{N}_2H \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ ²⁾, in Berührung ist. Wir haben die nämliche Dissociation sogar constatiren können, als die ätherische Lösung des Diazomethans über Stücken unglasirten Porzellans aufbewahrt wurde; bei einem ganz gleichartig, aber ohne Letzteres durchgeführten Controllversuch hatten sich die Polymethylenflocken nicht abgesondert³⁾. Es scheint, dass es sich hier um einen »Auslösungsvorgang« handelt⁴⁾.

Diazomethan und β -Phenylhydroxylamin, $CH_3 \begin{matrix} \text{N(OH)} \cdot C_6H_5 \\ \text{N(OH)} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

Eine Lösung von 2.5 g Phenylhydroxylamin und 2 g Diazomethan in 300 ccm absolutem Aether blieb in einem mit Chlorcalcium-

¹⁾ Siehe Note 3, S. 955.

²⁾ Ueber diese Reaction wird später gemeinsam mit Hrn. Grob berichtet werden. Vgl. dessen Dissertation, Zürich 1899.

³⁾ Die Abscheidung weisser Flocken aus Diazomethanlösungen erwähnt auch v. Pechmann (diese Berichte 31, 2643); er hat sie aber wegen Substanzmangel nicht untersucht. Ich hatte übrigens Hrn. v. Pechmann schon einige Zeit vor Erscheinen seiner Publication mitgetheilt, dass aus Diazomethan ein fester, weisser Körper entstehe, der sich bei der Analyse als $(CH_2)_x$ erwiesen habe, worauf mir Hr. v. Pechmann schrieb, dass er den weissen Körper ebenfalls beobachtet, aber nicht untersucht habe. Zuerst erwähnt ist derselbe in der Dissertation meines Schülers Hindermann, Zürich (1897), S. 120.

⁴⁾ Vgl. diese Berichte 32, 1889.

rohr verschlossenen Erlenmeyer bei gewöhnlicher Temperatur so lange (ca. 9 Tage) stehen, bis eine entnommene Probe kein Phenylhydroxylamin mehr enthält¹⁾, was man z. B. daran erkennen kann, dass die Nitrosaminfällung bei Zusatz von Säure und Natriumnitrit zum Lösungsrückstand ausbleibt. Man liess nun den von ausgeschiedenen Polymethylenflocken filtrirten Aether über Schwefelsäure in einem trocknen Luftstrom verdunsten, rieb das Hinterbleibende mit ganz wenig Alkohol an, saugte auf Thon ab und reinigte die weissen Krystalle, indem man sie in Benzol löste und mittels Petroläther wieder abschied.

Die so erhaltenen, seideglänzenden, bei 106.5° schmelzenden Nadeln erwiesen sich mit dem *N,N*-Methyldiphenylhydroxylamin in vorangehenden Mittheilung in allen Stücken identisch.

0.1272 g Sbst.: 0.8175 g CO₂, 0.0704 g H₂O.

C₁₃H₁₄N₂O₂. Ber. C 67.83, H 6.09.

Gef. » 68.08, » 6.19.

In dem Waschkohol liess sich das neben dem Methylenäther entstehende Anilin mit aller wünschenswerthen Schärfe nachweisen; es wurde übrigens auch in Form von Acetanilid identificirt.

*Reduction des N,N-Methyldiphenylhydroxylamins zu Anilin
und Methylanilin*

5 g der Methylenverbindung — gelöst in 150 ccm Aether — wurden mit 20 g Aluminiumamalgam und nach und nach mit etwa 5 ccm Wasser versetzt; sobald die durch dasselbe hervorgerufene Gasentwicklung nachliess, fügte man neues hinzu; die Ingredientien wurden so lange auf der Maschine durcheinandergeschüttelt, bis eine der Flüssigkeit entnommene Probe durch alkoholisches Eisenchlorid nicht mehr violetroth gefärbt wurde; das war nach 6 Stunden der Fall.

Die abfiltrirte, ätherische Lösung hinterliess 4 g eines aus Anilin und Methylanilin bestehenden Oeles, welches in mineral-saurer Lösung mit der erforderlichen Nitritmenge in Diazobenzolsalz bzw. Methylphenylnitrosamin übergeführt wurde. Die Diazoverbindung wurde in den β -Naphtholfarbstoff verwandelt und als solcher gewogen. Man erhielt 4.2 g des Letzteren und 2.6 g Methylphenylnitrosamin; diesen Mengen entsprechen 1.6 g Anilin und 2 g Methylanilin.

Die secundäre Base wurde überdies noch in Form von reinem Benzolsulfomethylanilid (weisse Nadeln vom Schmp. 79°) identificirt.

¹⁾ Meist haben wir uns dadurch überzeugt, dass der Verdunstungsrückstand einer entnommenen Probe, nachdem er mit wenig Alkohol auf Thon verrieben war, bei etwa 105–106° schmolz.

Diazomethan und m-Tolyhydroxylamin, $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{N(OH)} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N(OH)} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$

Ersteres im Gewicht von 1.46 g, Letzteres von 2.1 g wirkten, in 180 ccm trockenem Aether gelöst, auf einander ein. Nach zehntägigem Stehen wurden die auch hier abgeschiedenen Polymethylenflocken filtrirt und die Lösung in oben angegebener Weise verarbeitet.

Der Methylenäther wurde in weissen Nadeln vom Schmp. 117.5—118° erhalten und mit dem mittels Formaldehyd dargestellten Präparat durch directen Vergleich identificirt.

0.2262 g Sbst.: 23.2 ccm N (16.5°, 711 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 10.85. Gef. N 11.16.

Diazomethan und p-Tolyhydroxylamin, $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{N(OH)} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N(OH)} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$

wirkten, als 2.9 g des Ersteren mit 5 g der Base in 200 ccm absolutem Aether zusammentrafen, alsbald unter Stickstoffentwicklung auf einander ein. Nach 6-tägigem Stehen wurde die Lösung von dem inzwischen abgeschiedenen Polymethylen abfiltrirt und verdunstet. Der Rückstand gab an kalten Petroläther 1.9 g eines Oeles ab, welches durch verdünnte Salzsäure in 0.4 g Paratoluidin (Schmp. 44.5°) und 1.5 g p-Azoxytoluol (strohgelbe Nadeln vom Schmp. 69—70°) zerlegt werden konnte. Das vom Petroläther nicht Aufgenommene wurde mit kaltem Alkohol verrieben (welcher neben geringen Mengen des Methylenäthers nochmals 0.7 g Azoxytoluol extrahirte), abgesaugt und aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther umkrystallisirt. Ausbeute 1.7 g.

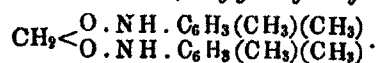
Weisse, seideglänzende, bei 103° schmelzende Nadeln mit allen Eigenschaften des N-Methylendi-p-tolyhydroxylamins.

0.0909 g Sbst.: 0.2325 g CO_2 , 0.0575 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 69.76, H 6.98.

Gef. » 69.77, » 7.08.

Diazomethan und 2,5-Xylyl-1-hydroxylamin,



0.987 g Diazomethan und 2.2 g Xylylhydroxylamin (Schmp. 91.5°) hatten nach dreistündigem Verweilen in 300 ccm trockenem Aether 0.1 g (eine ungewöhnlich grosse Menge) Polymethylen abgesondert. Nach 7-tägigem Stehen wurde die Lösung eingedunstet. Dem mit wenig Alkohol verriebenen und alsdann abgesaugten Rückstand liessen sich durch kochenden Petroläther etwa 0.7 g einer aus Holzgeist in ganz schwach gelblichen, fast farblosen, glänzenden Nadeln krystallisirenden Substanz entziehen, welche bei 111—111.5° schmilzt und Azöxyxylo⁽⁴⁾l, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)]_2\text{N}_2\text{O}$, darstellt.

Der Rückstand (0.6 g) wurde in Chloroform gelöst und mit wenig Petroläther versetzt; beim Stehen krystallisirten allmählich schneeweisse, feine Nadelchen aus, welche sich in Bezug auf den Schmelzpunkt (125°) sowie alle sonstigen Eigenschaften identisch mit dem in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen *O*-Methyldixylylhydroxylamin erwiesen. In Bezug auf die noch nicht ganz sicher festgestellte Structurformel vgl. die vorangehende Mittheilung.

0.1628 g Subst.: 0.4258 g CO₂, 0.1168 g H₂O.

C₁₇H₂₂N₂O₂. Ber. C 71.82, H 7.69.

Gef. » 71.84, » 8.03.

Polymethylen, (CH₂)_x.

Die in allen vorhergehenden Versuchen aus ätherischer Lösung abgeschiedenen, weissen, sehr voluminösen Flocken wurden gesammelt, in siedendem Cumol gelöst und durch Zusatz der etwa sechsfachen Menge Petroläther wieder zur Abscheidung gebracht.

In getrocknetem Zustand stellt der Kohlenwasserstoff ein anscheinend amorphes, kreideähnliches Pulver dar, welches in allen gewöhnlichen organischen Solventien äusserst wenig — am ehesten noch in kochendem Cumol und kochendem Pyridin — löslich ist und bei 128° schmilzt.

0.1235 g Subst.: 0.3872 g CO₂, 0.1628 g H₂O.

CH₂. Ber. C 85.71, H 14.28.

Gef. » 85.52, » 14.64.

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

155. Franz Sachs: Ueber Condensationen von aromatischen Nitrosoverbindungen mit Methylenderivaten.

(Zweite Mittheilung.)

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

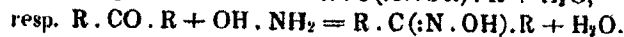
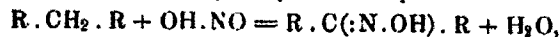
(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. März.)

Im vorigen Jahre (diese Berichte 82, 2341) haben Paul Ehrlich und ich über Condensationen von Nitroso-Dimethyl- und -Diäthyl-Anilin mit Derivaten des Benzylcyanids berichtet, die unter dem Einfluss von Alkali in der Weise vor sich gingen, dass aus der Nitrosogruppe der Sauerstoff, aus der Methylengruppe beide Wasserstoffatome als Wasser austraten. Diese Reaction ist eine allgemein bei Methyleneverbindungen von saurem Charakter eintretende; man kann sie kurz: $\text{Alph}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO} + \text{R}^1\text{CH}_2 \cdot \text{R}^2 = \text{Alph}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2) + \text{H}_2\text{O}$ formuliren, wobei R¹ und R² verschiedene oder gleiche, negative

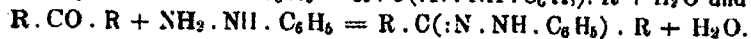
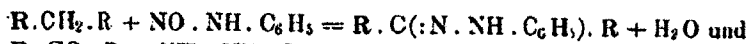
Radicale bedeuten. Diese Reaction ist gewissermassen eine Umkehrung derjenigen, welche Hans Vogtherr¹⁾ beschrieben hat. Er stellt nämlich gleich constituirte Verbindungen durch Einwirkung von Dimethylphenylendiamin auf Ketone dar:



Zwei Paare von Reactionen, die in dem gleichen Verhältniss stehen, sind längst bekannt. Die erste ist die Einwirkung von salpetriger Säure auf Methylenverbindungen, welcher die Darstellung von Oximen aus Ketonen und Hydroxylamin entspricht:



die zweite ist die Condensation von Methylenverbindungen mit Diazobenzolchlorid, welche die gleichen Producte (Azoverbindungen bezw. Hydrazone) liefert, wie sie aus Phenylhydrazin und Ketonen entstehen:



Diese drei Paare von Reactionen ergänzen sich dabei in willkommener Weise in der Art, dass die nach dem ersten Verfahren darzustellenden Derivate auf die zweite Weise meist nicht erhältlich sind, indem die entsprechenden Ketone theils unbekannt sind, theils wie z. B. das Benzoylcyanid in anderer Weise (als Säurecyanid) reagiren. Da auch Aminophenol²⁾ und Anilin in analoger Weise sich leicht mit Ketonen condensiren, war es wahrscheinlich, dass *p*-Nitrosophenol und Nitrosobenzol mit Methylenderivaten in Reaction zu bringen sein würden. In der That habe ich auch dies ausführen können, worüber später berichtet werden soll. Dagegen gelang es nicht, aus Methylenverbindungen und dem Nitrosamin des Benzylanilins Condensationsproducte zu erhalten, was man aus der Leichtigkeit des Zusammentretens von Ketonen und *o*s-Benzylphenylhydrazin hätte erwarten sollen.

Die Condensation wurde bisher in der Weise unternommen, dass zu der siedenden alkoholischen Lösung der Componenten wässriges oder alkoholisches, freies Alkali oder Alkoholat hinzugegeben wurde. Dabei bildeten sich oft unerwünschte Nebenproducte, so durch theilweise Reduction des Nitrosodimethylanilins Tetramethyldiamidoazoxybenzol oder durch Einwirkung auf die Cyangruppe beim Benzylcyanid andere Reactionsproducte, sodass man in einigen Fällen, wie z. B. beim Malonitril mittels freien Alkalis, überhaupt keine einheitlichen, krystallisirten Verbindungen erhalten konnte. Es ist mir jedoch ge-

¹⁾ Diese Berichte 25, 635.

²⁾ E. Haegeler, diese Berichte 25, 2735.

lungen, diesem Uebelstand in einfacher Weise dadurch abzubelfen, dass ich an Stelle des freien Alkalis alkalisch reagirende Salze nahm. Es lassen sich mit Vorthell Soda und Trinatriumphosphat, wie auch Cyankallium in der Art benutzen, dass man diese Salze in möglichst wenig Wasser löst, und sie zu der heissen alkoholischen Lösung der Componenten zugiebt. Gegen Soda und Trinatriumphosphat ist Nitrosodimethylanilin indifferent, mit Cyankalium tritt es zwar zu einem Hydrocyanid¹⁾ zusammen, indessen erst nach längerem Erhitzen.

Dabei haben sich interessante Anhaltspunkte für die Acidität der Wasserstoffatome der Methylengruppe ergeben; ein Theil der untersuchten Methylenverbindungen ist so sauer, dass er schon bei längerem Kochen in alkoholischer Lösung sich mit Nitroverbindungen condensirt, ein anderer thut dieses bei Zusatz von Soda oder Trinatriumphosphat, ein dritter bei Gegenwart von Cyankalium, das stärker wirkt, als die beiden eben genannten Salze, ein vierter erst auf Zusatz von freiem Alkali.

Die dabei erhaltenen Resultate sind ein neuer Beweis für die von Henrich²⁾ aufgestellte Theorie der negativen Natur ungesättigter Atomgruppen. Als am stärksten acidificirend erwiesen sich nämlich die Nitro- und die Cyan-Gruppe. In der That beginnt beim Malonitril, welches in Folge seiner zwei dreifachen Bindungen neben dem bisher noch nicht untersuchten Dinitromethan die sauersten Wasserstoffatome nach der Henrich'schen Theorie haben muss, die Reaction schon ohne Zusatz eines Condensationsmittels. Auch die im Benzolkern sitzende Nitrogruppe hat noch einen etwa gleich starken Einfluss; denn auch Nitrobenzylcyanid zeigt ohne Condensationsmittel beim Erhitzen mit alkoholischer Nitrosodimethylanilinlösung den charakteristischen Farbumschlag in Rothbraun.

In die zweite der oben erwähnten Klassen gehörendiejenigenMethylenverbindungen, die einerseits die Cyangruppe, die Acetyl- (resp. Benzoyl-) gruppe oder die Gruppe C : C — Radicale, welche in Uebereinstimmung mit der Henrich'schen Theorie ebenfalls stark sauer sind —, andererseits Radicale enthalten, die zwar auch noch sauer sind, aber doch in abgeschwächten Maasse, wie Phenyl, Carboxalkyl oder Carbamid u. s. w.; in diese Klasse fallen also Benzylcyanid, Cyanessigester, Cyanacetamid, Acetylaceton, Acetessigester und Glutaconsäureester, den ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Henrich verdanke.

In die dritte Klasse gehört z. B. Malonsäureester und in die vierte einige Derivate des Diphenylmethans, wie Tetramethyldiamido-

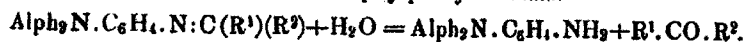
¹⁾ Lippmann, Fleissner, Wiener Monatshefte 6, 587.

²⁾ Diese Berichte 81, 2103; 82, 668.

diphenylmethansulfon. Eine fünfte Klasse wären die Verbindungen, welche erst mit Alkoholat oder in Form ihres Natriumsalzes reagiren, eine sechste diejenigen, die auch unter diesen Bedingungen sich nicht in Reaction bringen lassen, doch habe ich Anzeichen, dass man hier durch Erhitzen der trocknen Substanzen auf 150° noch Resultate erzielen kann. Doch sind die Untersuchungen über diese beiden Klassen noch nicht sehr weit gediehen.

Auch bei den Eigenschaften der Condensationsproducte tritt der Einfluss der Cyangruppe hervor. Während das Condensationsproduct mit Acetessigester Wolle und Seide fast überhaupt nicht färbt, giebt dasjenige mit Cyanacetamid lachsrothe, dasjenige mit Malonitril rosa bis violettrosa Färbungen.

Wie schon in der ersten Mittheilung erwähnt ist, erleiden die Condensationsproducte durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren leicht eine Spaltung in Keton und Dialphylphenylendiamin:



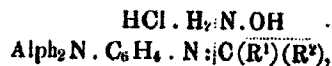
Aus dem Malonitrilderivat hätte man nach dieser Gleichung das Dinitril der Mesoxalsäure erwarten sollen, doch ist es bisher nicht gelungen, dieses zu fassen, statt seiner entstand vielmehr nach der Gleichung:



ein Gemenge aus Kohlensäure und Blausäure. Doch werden die Versuche in dieser Richtung noch weiter fortgesetzt.

Salzartige Verbindungen kann man indessen durch Einleiten von Salzsäuregas in die Benzol- oder Chloroform-Lösung der Körper erhalten. Sie sind sehr unbeständig.

Eine andere Spaltung findet beim Kochen der Verbindungen mit Hydroxylaminchlorhydrat in verdünntem Alkohol statt. Diese verläuft folgendermaassen:



so dass also Dialphylphenylendiamin und das Oxim des bei der Säurespaltung entstehenden Ketons gebildet werden.

Auch beim Kochen mit Anilinchlorhydrat und Phenylhydrazinchlorhydrat scheinen ähnliche Umsetzungen stattzufinden.

Endlich hat es sich gezeigt, dass die Reaction nicht nur auf Methylverbindungen beschränkt ist, dass vielmehr unter gewissen Bedingungen, die z. B. beim Nitromethan erfüllt sind, auch die Methylgruppe zu dieser Condensation befähigt ist. Darüber hoffen Paul Ehrlich und ich bald Mittheilung machen zu können.

Experimenteller Theil.

4-Diäthylamidophenyl- μ -cyan-azomethinphenyl,
(C₂H₅)₂N · C₆H₄ · N : C(OH) · C₆H₅ ¹⁾.

Mit diesem bereits beschriebenen Körper ²⁾ sind seither folgende Versuche angestellt worden. Man löst die Verbindung in Chloroform und leitet trocknen Chlorwasserstoff ein; es tritt Entfärbung ein; in Lösung befindet sich ein salzartiges Additionsproduct, das sehr zersetzlich ist. Gießt man nämlich die farblose Flüssigkeit auf trocknes Filtrirpapier, so findet momentan unter Abspaltung von Salzsäure Wiederherstellung des Farbstoffes unter intensiver roth-orange Färbung statt. In festem Zustand erhält man das Additionsproduct beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Benzollösung der Base; dabei fällt ein gelblichweisser, etwa bei 172° unter Zersetzung schmelzender Niederschlag aus, der sich absolut trocken Monate lang unzerstört hält.

Wird die rothe Verbindung in Alkohol gelöst und mit einem Ueberschuss von Hydroxylaminchlorhydrat und wenig Wasser am Rückflusskühler gekocht, bis fast vollkommen Entfärbung eingetreten ist, was etwa nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde der Fall ist, so fällt Wasser ein farbloses, bald erstarrendes Oel, das nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 128° schmelzende Nadeln gab. Dieselben erwiesen sich nach Schmelzpunkt, Analyse, Eigenschaften (Löslichkeit in heissem Wasser und in der Kälte in Alkalien) als das

Oxim des Benzoylcyanids³⁾,

das bereits bekannt ist (Schmp. 129°).

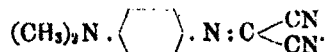
0.1450 g Sbst.: 24.1 ccm N (13°, 756 mm).

C₈H₈ON₂. Ber. N 19.18. Gef. N 19.54.

4-Diäthylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-4'-Nitrophenyl⁴⁾,
(C₂H₅)₂N · C₆H₄ · N : C(CN)C₆H₄ · NO₂.

Gegen trocknen Chlorwasserstoff verhält sich diese Verbindung wie die vorige. Aus der Benzollösung fällt ein citronengelbes, gegen 193° unter Zersetzung schmelzendes Pulver aus; die fast völlig farblos gewordene Chloroformlösung wird, ausgegossen, tiefviolethroth.

Nitrosodimethylanilin und Malonitril.

4-Dimethylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-Carbonsäurenitril,

Die Componenten, in Alkohol erhitzt, reagiren schon ohne Alkalizusatz. Versetzt man die Lösung von 1 g Malonitril und 2 g Nitroso-

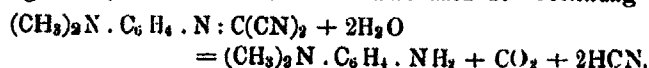
¹⁾ Nomenclatur siehe diese Berichte 32, 2344.

²⁾ l. c. 2345.

³⁾ A. Meyer, diese Berichte 21, 1814 u. a.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 2346.

dimethylanilin in 25 ccm Alkohol mit 4 Tropfen wässriger Sodalösung, so tritt die Reaction sofort ein. Man erhitzt eine halbe Stunde zum Sieden. Beim Erkalten krystallisirt das Condensationsproduct aus. Man krystallisirt es aus Alkohol um, in welchem es in der Wärme schwer löslich, in der Kälte fast unlöslich ist. Man erhält so dunkelrothe Krystalle mit Bronzereflex vom Schmp. 167°, unlöslich in Ligroin, Petroläther, löslich in Essigester, Chloroform und Aceton; aus diesem fällt Wasser röthliche, mikroskopische Nadelchen. Gegen Schwefelsäure ist die Verbindung relativ beständig, sie zerfällt indessen bei längerem Kochen mit 20-procentiger Schwefelsäure unter Gasentwicklung. Lässt man das entweichende Gas reine Kalilauge passiren, so wird es absorbirt. Baryumchlorid fällt daraus Baryumcarbonat; Ferrosulfat und Ferrichlorid ergeben Fällung von Berlinerblau; es entsteht also neben Dimethylphenylendiamin, welches als Sulfat in Lösung bleibt, Kohlensäure und Blausäure nach der Gleichung



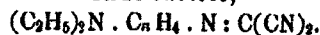
Die Substanz färbt in alkoholischer Lösung direct Wolle und Seide rosa.

0.2214 g Sbst.: 52.2 cm N (13°, 767 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4$. Ber. N 28.28. Gef. N 28.16.

Nitrosodiäthylanilin und Malonitril.

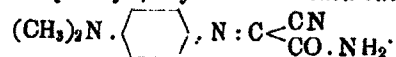
4-Diäthylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-Carbonsäurenitril,



Man erhält diesen Körper in der gleichen Weise, wie die Dimethylverbindung, in braunvioletten, blau reflectirenden Nadeln. Aus Alkohol krystallisirt er bei raschem Abkühlen in violetrothen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 114°. Die alkoholische Lösung ist tiefdunkelroth, Wasser fällt daraus einen rosenfarbenen Niederschlag. Färbt direct Wolle oder Seide rosaviolett.

Nitrosodimethylanilin und Cyanacetamid.

4-Dimethylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-carbonsäureamid,



1.7 g Cyanacetamid und 3 g Nitrosodimethylanilin werden in 100 g siedendem Alkohol mit 9 ccm Sodalösung (von 12 pCt.) versetzt und eine viertel Stunde gekocht, dann mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim langsamen Abkühlen erhält man so centimeterlange, haarfeine, rosenrothe, blauschimmernde Nadelchen, beim raschen Erkalten dunkel himbeerrothe Prismen, die in Alkohol in der Wärme

schwer, in der Kälte sehr schwer sich lösen, auch in Aether sehr schwer löslich, in Ligroin unlöslich sind. Schmp. 220–221°.

0.2017 g Sbst.: 0.4502 g CO₂, 0.1026 g H₂O. — 0.2074 g Sbst.: 45 ccm N (17°, 771 mm).

C₁₁H₁₃ON₄. Ber. C 61.11, H 5.55, N 25.93.
Gef. » 60.86, » 5.70, » 25.97.

Nitrosodiäthylanilin und Cyanacetamid.

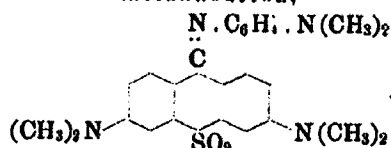
4-Diäthylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-carbonsäureamid,
(C₂H₅)₂N · C₆H₄ · N : C(CN) · CO · NH₂.

Darstellung wie beim Dimethylderivat aus 1.7 g Cyanacetamid und 3.4 g Nitrosodiäthylanilin. Violetrosa, blauschimmernde Krystalle mit lachsrothem Strich vom Schmp. 165–166°. Färbt Wolle und Seide lachsroth. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

0.2294 g Sbst.: 44.8 ccm N (16°, 756 mm).

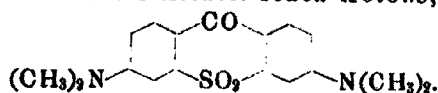
C₁₃H₁₆ON₄. Ber. N 22.95. Gef. N 22.65.

Nitrosodimethylanilin und Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfon,



Das Condensationsproduct fällt fast momentan aus, wenn man die siedende Lösung von 3 g Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfon und 2 g Nitrosodimethylanilin in 330 ccm Alkohol mit 2 ccm Natronlauge versetzt. Es ist ein orangerotes, in allen Mitteln sehr schwer lösliches Pulver. Seiner Constitution nach ist es sulfonirtes Dimethylamidophenyl-Auramin. Es wurde bisher selbst noch nicht näher untersucht, vielmehr sofort auf das durch Säureabspaltung entstehende Keton verarbeitet.

Tetramethyldiamidobenzophenonsulfon, Sulfon des Michler'schen Ketons,



Dieses Keton bildet sich sehr glatt beim Kochen des Rohproductes aus Nitrosodimethylanilin und Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfon und fällt als grüngelber Niederschlag aus. Man löst es in Chloroform und fällt mit Aether. Es ist ein ausserordentlich beständiger Körper, schmilzt scharf bei 317° (corr.) und sublimirt bei bedeutend höherer Temperatur unzersetzt. Es ist ja auch in seiner

Constitution dem Anthrachinon ähnlich. Die Farbe ist rein gelb. Es ist unlöslich in Ligroin, Essigester, Aether, Benzol, Aceton, schwer löslich in Eisessig, ziemlich leicht löslich nur in Chloroform. Die Analysenzahlen sind sämtlich etwas zu niedrig, da die Substanz nicht vollkommen aschefrei zu erhalten war.

0.1362 g Sbst.: 9.7 ccm N (15°, 765 mm). — 0.2005 g Sbst.: 0.4501 g CO₂, 0.0986 g H₂O.

C₁₇H₁₅O₃N₂S. Ber. C 61.77, H 5.44, N 8.48.

Gef. » 61.22, » 5.46, » 8.30.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

156. M. Henze: Condensation von Benzylcyanid mit Fumarsäureester.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. März.)

Vor einiger Zeit (diese Berichte 32, 3059) habe ich gezeigt, dass sich 2 Mol. Benzylcyanid mit je 1 Mol. Benzaldehyd unter der Einwirkung von Natriumäthylat zu dem Nitril der symmetrischen Triphenylglutarsäure vereinigen. Die Erklärung für diese Reaction ergab sich aus der Beobachtung, dass eine einfache Anlagerung von Benzylcyanid an das ungesättigte, von V. Meyer beschriebene Benzylidenbenzylcyanid stattfand. Es war nun von Interesse zu versuchen, wie sich Benzylcyanid unter obigen Bedingungen gegen andere ungesättigte Verbindungen verhält, und zwar wurde zu diesem Zweck zunächst Fumarsäureester gewählt. Es hat sich herausgestellt, dass hier der Vorgang bei Weitem nicht so einfach verläuft, sodass die Versuche noch nicht abgeschlossen sind. Aeussere Umstände veranlassen mich, die begonnene Arbeit auf einige Zeit zu unterbrechen, und ich bitte durch diese vorläufige Mittheilung mir die weitere Aufklärung dieser Verhältnisse überlassen zu wollen.

Anfangs wurden stets molekulare Mengen von Benzylcyanid mit Fumarsäureester unter Zusatz von Natriumäthylat in Wechselwirkung gebracht. Im Laufe der Untersuchung zeigte es sich aber, dass die Condensation jedenfalls zwischen einem Mol. des Esters und je zwei Mol. Benzylcyanid erfolgt. Die Arbeitsweise war demnach folgende: Zu 2 Mol.-Gew. Benzylcyanid, die mit etwa dem 4—5-fachen Volumen absolutem Alkohol verdünnt waren, wurde 1 Mol.-Gew. Natrium, in absolutem Alkohol gelöst, hinzugegeben. Fügt man jetzt 1 Mol.-Gew. Fumarsäureester hinzu, so erwärmt sich das Gemisch ausserordentlich stark und verdickt sich unter schmutziggrüner Färbung. Man erhitzt noch ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbad, lässt über Nacht stehen

und destillirt den Alkohol beinahe völlig im Vacuum ab. Es hinterbleibt so eine dickflüssige, dunkelbraune Schmiere, welche in wenig Wasser gelöst und mit Aether, eventuell im Hagemann'schen Apparat, von unveränderten Ausgangsmaterialien befreit wird. Säuert man mit verdünnten Säuren an, so trübt sich die braunrothe Flüssigkeit unter Abscheidung eines dicken, gelblichen Oeles, welches nach dem Ausäthern und Abdunsten des Aethers in gleicher Form zurückbleibt. Weder wochenlanges Stehen im Exsiccator bei Winterkälte brachte es zum Erstarren, noch liess sich aus einer ätherischen Lösung durch flüssige Kohlensäure eine feste Abscheidung beobachten. Bei der Destillation im Vacuum trat Zersetzung ein. Das Product zeigt in alkoholischer Lösung tief violethrothe Eisenchlorid-Reaction und löst sich sowohl in verdünnter Natronlauge, als auch zum grossen Theil in Natriumcarbonatlösung. Die neutralisirte Natronlauge Lösung giebt mit Metallsalzlösungen Niederschläge. Die weiteren Reinigungsversuche seien hier übergangen, erwähnt sei nur noch die Analyse des Kupfersalzes, welches durch Kupferacetat als hellgrüner Niederschlag aus der Natronlauge Lösung fällt und in absolutem Alkohol und Benzol löslich ist. Aus der heissen alkoholischen Lösung scheidet es sich beim Erkalten flockig aus. Etwas Wasserzusatz lässt es völlig ausfallen. Im Vacuum getrocknetes Salz verliert bei 105° noch an Gewicht und zwar gaben dann

0.3159 g Subst.: 0.6258 g CO₂, 0.1268 g H₂O, 0.0445 g CuO.

Gef. C 54.03, H 4.46, Cu 14.07.

Die Condensation vollzieht sich auch in ätherischer Lösung mit alkoholfreiem Natriumäthylat, doch sind hierbei die Ausbeuten, so weit beobachtet wurde, eher geringer.

Zu fassbaren Körpern gelangte ich erst in Folge der Beobachtung, dass die Natronlauge Lösung des Rohproductes, namentlich, wenn dieselbe erwärmt worden war, beim Einleiten von Kohlensäure schimmernde Blättchen eines Natriumsalzes abschied. Nach einigen Versuchen wurde schliesslich so verfahren, dass das Rohproduct mit überschüssiger Sodalösung längere Zeit im Wasserbade erwärmt wurde, worauf sich beim Erkalten ein schwer lösliches, pulverförmiges Natrium Salz ausschied. Die Mutterlauge erhitzt man von Neuem unter gleichzeitigem Einengen, filtrirt und wiederholt dies, bis schliesslich keine Ausscheidung des Salzes mehr erfolgt. Als Rückstand bleibt, neben etwas phenyllessigsaurem Natrium, das Salz einer anfangs öligen, in Wasser löslichen Säure. Von dieser wird zuletzt noch die Rede sein. Man erhält dieselbe übrigens auch, wenn man nach längerem Erhitzen des Rohproductes mit Natriumcarbonat ansäuert. Es fällt dann ein gelber, fadenziehender Körper aus, der mit viel Wasser erwärmt wird, wobei die eben erwähnte, anfangs ölige Säure in Lösung geht. Zurück bleibt ein beim Erkalten fest werdender Körper,

der in der Hauptsache beim Erwärmen mit Natriumcarbonat das schwer lösliche Natriumsalz liefert. Ich bezeichne dasselbe als

Mononatriumsalz.

Aus Wasser krystallisirt es in schönen, atlasglänzenden Blättchen; bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in wohlausgebildeten, tafelförmigen Krystallen. Es sei erwähnt, dass mitunter auch Nadelchen beobachtet wurden, die ein zweites Salz vermuthen liessen. Es dürfte aber hier sicher Dimorphismus vorliegen; denn nicht nur war die Löslichkeit die gleiche, sondern sorgfältig ausgelesene Nadelchen lieferten beim Umkrystallisiren in der Hauptsache wieder Blättchen. In verdünntem Alkohol ist das Salz, je nach dessen Concentration, mehr oder minder schwer löslich. Die Analyse des bei 140–150° getrockneten Salzes ergab:

0.3894 g Sbst.: 0.0715 g Na_2SO_4 , Na 5.99. — 0.1328 g Sbst.: 0.0327 g Na_2SO_4 , Na 5.80.

Mit etwas verdünnter (10-proc.) Natronlauge übergossen, geht das Salz sofort in Lösung. In wenigen Augenblicken trübt sich jedoch die Lösung unter Abscheidung eines neuen und zwar eines

Dinatriumsalzes.

Dieses ist im Gegensatz zu Obigem in Wasser äusserst leicht löslich und scheidet sich daraus beim Verdunsten über Schwefelsäure in Warzen aus. Von Alkohol, auch von absolutem, wird es aufgenommen und krystallisirt in büschelförmigen, weissen Nadelchen.

Bei 105° getrocknet lieferten:

0.2781 g Sbst.: 0.0946 g Na_2SO_4 , Na 11.04.

Die wässrige Lösung des Salzes reagirt stark alkalisch. Beim Einleiten von Kohlensäure trübt sie sich unter Ausscheidung der charakteristischen glänzenden Blättchen des Mononatriumsalzes. Diese Letztere bleibt durch Kohlensäure intact, dürfte also einer Carboxylgruppe angehören. Beim Ansäuern mit einer Mineralsäure findet dagegen Zersetzung statt. Es fällt ein weisser, fester Körper aus. Nicht völlig reines Salz liefert ein klebriges, nicht leicht fest werdendes Product. In Folge der bisherigen Beobachtungen bezeichne ich den Körper mit allem Vorbehalt als

Lacton.

Aus vollkommen reinem Natriumsalz bereitet, zeigt es den Schmp. 204–205°, indem es wenige Grade unterhalb etwas sintert. Von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wird es leicht aufgenommen, mit Ausnahme von Aether und Petroläther. Aus Essigester erhält man bei längerem Stehen kurze, derbe Krystallindividuen. Die Krystallisationsneigung ist nicht gross. Zur Verbrennung wurde das Lacton im Vacuum oder bei 100° getrocknet.

0.2573 g Sbst.: 0.6794 g CO₂, 0.1106 g H₂O. — 0.1887 g Sbst.: 0.4980 g CO₂, 0.0787 g H₂O. — 0.2176 g Sbst.: 16.5 ccm N (14°, 744 mm). — 0.1820 g Sbst.: 13.6 ccm N (14°, 760 mm).

Gef. C 72.01, 71.98, H 4.77, 4.64, N 8.73, 8.90.

Natronlauge nimmt das Lacton leicht auf unter Abscheidung des Dinatriumsalzes, welches durch Kohlensäure in das Mononatriumsalz übergeht. Letzteres wird schon bei schwachem Erwärmen des Lactons mit Sodalösung direct gebildet. Durch Brom wird die Chloroformlösung des Lactons nicht entfärbt. Permanganat in alkalischer Lösung oxydirt es leicht.

Als weiteres Derivat wurde bisher noch der

Methylester

erhalten. Er wird leicht beim Kochen des in Methylalkohol suspendirten Mononatriumsalzes mit überschüssigem Jodmethyl gebildet. Ist alles Natriumsalz verschwunden, so giesst man nach dem Abdunsten des überschüssigen Methyljodids und Alkohols in Wasser. Das bald erstarrende Product wird gewaschen und aus einem Gemisch von Methylalkohol und Aether (in Letzterem ist es sehr schwer löslich) in concentrisch gruppirten, glänzenden Täfelchen erhalten. Schmp. 156°.

0.1668 g Sbst.: 0.4444 g CO₂, 0.0687 H₂O. — 0.1968 g Sbst.: 13.6 ccm N (13°, 761 mm).

Gef. C 71.27, H 4.29, N 8.18.

Wässrige Natronlauge oder Sodalösung verseifen den Ester ausserordentlich leicht und zwar je nach dem Alkali unter Bildung des Dinatrium- oder Mononatrium-Salzes. Die eigentlich erwartete Eisenchloridreaction zeigt der Ester nicht. Dagegen liefert er eine Natrium- resp. Kupfer-Verbindung.

Es zeigt sich dies deutlich, wenn man den Ester mit etwas Alkohol übergiesst und nun einige Tropfen verdünnte Natriumäthylat-lösung zugeibt. Sofort tritt Lösung ein. Versetzt man dieselbe mit alkoholischem Kupferacetat, so färbt sie sich gelbgrün und bei Zusatz von Aether oder etwas Wasser fällt ein flockiges, krystallinisch werdendes Kupfersalz aus. Es ist bisher noch nicht analysirt worden.

Die Bildung einer Kupferverbindung macht die Anwesenheit eines durch negative Gruppen beeinflussten Methylens sehr wahrscheinlich, um so mehr als Hydroxylamin mit dem Ester reagirt und somit in einer Carbonylgruppe eines dieser negativen Radicale zu vermuthen ist.

Oxim.

Die wässrig-alkoholische Lösung des Esters wird mit der 3-4-fachen Menge freien Hydroxylamins einige Stunden auf dem Wasser-

Alle bisher beobachteten Reactionen und Verbrennungen (nur die Analyse des Esters stimmt nicht gut) tragen einem derartig constituirten Körper am glattesten Rechnung. Die endgiltige Formulirung wird ein eingehenderes Studium ermöglichen.

Es bliebe noch ein Wort über die bereits im Anfang erwähnte, beim Behandeln des ursprünglichen Reactionsproductes mit Natriumcarbonat nebenbei, vielleicht secundär aus dem krystallinen Mononatriumsalz entstehende Säure zu sagen. Dieselbe bildet roh ein gelbliches Oel. Ihr Kupfersalz diente zur Reinigung, da es selbst in heissem Wasser unlöslich und somit die Phenyllessigsäure leicht zu entfernen ist. Durch Zersetzung des in heissem Wasser suspendirten Salzes mit Schwefelwasserstoff und mehrmalige Wiederholung dieser Operation wurde die Säure schliesslich krystallinisch. Aus wässriger Lösung lassen sich bei langsamer Verdunstung sehr schön ausgebildete, rautenförmige Täfelchen erhalten. Die Säure schmilzt nicht scharf. Bei 105° tritt Erweichen ein und bei 115° ist sie völlig geschmolzen, 15—20° höher beobachtet man lebhafte Gasentwicklung. Die Säure ist stickstofffrei.

0.1612 g Sbst.: 0.3148 g CO₂, 0.0757 g H₂O.

Gef. C 53.18, H 5.22.

Mit einer bekannten Säure liess sie sich bisher nicht identificiren.

Das Silbersalz ist nicht sehr beständig. Wegen Mangel an Substanz wurde es, aus reiner Säure erhalten, nur durch Waschen mit Wasser gereinigt.

0.2319 g Sbst.: 0.2133 g CO₂, 0.0348 g H₂O, 0.1303 g Ag.

Gef. C 21.16, H 1.67, Ag 56.19.

Leipzig. I. Chemisches Universitätslaboratorium.

157. R. Albert und E. Buchner: Hefepresssaft und Fällungsmittel.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 30. März.)

Durch Eintragen von frischem Hefepresssaft in ein Alkohol-Aether-Gemenge gelingt es, wie früher berichtet¹⁾, die festen Bestandtheile in trockenem Zustand überzuführen, ohne Einbusse an Gähkraft, d. h. ohne Verlust an wirksamer Zymase. Der von Alkohol und Aether befreite Niederschlag erwies sich zwar in Wasser nicht vollständig löslich, die trübe Flüssigkeit zeigte indess nach Zuckerzusatz gleichstarke Wirkung wie der ursprüngliche Saft. Ein Abfiltriren

¹⁾ Diese Berichte 33, 266.

der unlöslich gebliebenen Flöckchen durch Papier führte aber mitunter zu nennenswerthen Verlusten an Gährkraft, ein Ergebnis, das wir durch die Schwerlöslichkeit erst völlig getrockneter Zymase in Wasser zu erklären versuchten. In der That ist jetzt durch Zusatz von Glycerin, von Wiltich's bekanntem Lösungsmittel für Enzyme, erreicht, dass die Lösung des Alkohol-Aether-Niederschlages auch nach dem Filtriren die frühere Gährkraft besitzt.

Der fördernde Einfluss des Glycerinzusatzes beweist, dass es sich um Auflösung des wirksamen Stoffes handelt; würde nur eine Suspension von Protoplaststückchen eintreten, bliebe unverständlich, warum reines Wasser nicht ebenso günstig wirkt. Mit der Annahme von lebenden Protoplaststückchen als Gährungsagens im Presssaft ist übrigens auch die Unempfindlichkeit der wirksamen Substanz gegen Alkohol und besonders gegen Aether unvereinbar; lebende Plasmasplitter müssten dadurch sogleich getödtet werden. Zur experimentellen Prüfung dieser Verhältnisse wurden 100 g möglichst vom Wasser durch Abpressen befreite, frische, untergährige Bierhefe mit 45 ccm Wasser angerührt und durch ein Haarsieb unter Benutzung eines Rührwerkes in 400 ccm absoluten Alkohol und 200 ccm Aether eingetruhen. Nach 3 Minuten wurde abgesaugt, mit wenig Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die so behandelte Hefe erwies sich bei Aussaat in 3 Külbchen mit Bierwürze, sowie bei Herstellung von 3 Würzgelatineplatten als todt.

Wird die Glycerinlösung der Alkohol-Aether-Fällung aus frischem Presssaft abermals in Alkohol-Aether eingetropft, so resultirt ein Niederschlag von kaum verminderteter Gährkraft; demnach ist zweimalige Fällung fast urschädlich für die Zymase; eine Anreicherung des Niederschlages an jenem Enzym findet dabei aber auch nicht statt, offenbar weil die Beimengungen ebenfalls mit herniedergerissen werden.

Gährkraft der Alkohol-Aether-Fällungen. aufgelöst unter Zusatz von Glycerin.

Der Niederschlag, nach früher beschriebenem Verfahren durch Eintropfen von 100 ccm Presssaft in 800 ccm absol. Alkohol und 400 ccm Aether hergestellt, wurde mit 90 ccm wässriger Glycerinlösung von 2½–20 pCt. (spec. Gewicht des Glycerins: 1.26) übergossen, zur Entfernung der nach ½-stündigem Stehen ungelöst gebliebenen geringen Trübung mit 2–3 g Kieselguhr geschüttelt und auf mehrere Papierfilter vertheilt. Das Filtrat ist meist sofort klar und nicht opalescirend; eventuell wird nochmals zurückgegossen. Nach längstens ½ Std. sind 20 ccm durchgelaufen, die, mit 8 g Saccharose und etwas Thymol versetzt, zur Gährkraftbestimmung, wie früher, verwendet wurden. Zum Vergleich dienten Gährkraftbestimmungen

mit 20 ccm des frischen, nicht gefällten Saftes. Temperatur bei allen Versuchen dieser Mittheilung: 22°.

Datum	Die Fällung wieder aufgelöst in	gebildetes Kohlendioxyd in g nach Stunden		
		20	44	68
1. II. 1900	10-procentiger Glycerinlösung . .	0.81	1.10	1.50
	20 " " " " " " " " " " " "	0.84	1.23	1.33
	Hefepresssaft vor Alkoholzusatz . .	0.90	0.98	1.00
22. II.	10-procentiger Glycerinlösung . .	0.88	1.50	1.70
	Hefepresssaft vor Alkoholzusatz . .	0.88	1.40	1.53
23. II.	20-procentiger Glycerinlösung . .	0.97	1.40	1.50
	Hefepresssaft vor Alkoholzusatz . .	1.00	1.26	1.28
1. III.	5-procentiger Glycerinlösung . .	0.52	0.78	0.85
	10 " " " " " " " " " " " "	0.51	0.80	0.89
	Hefepresssaft vor Alkoholzusatz . .	0.60	0.77	0.82
2. III.	2.5-procentiger Glycerinlösung . .	0.40	0.54	0.56
	5 " " " " " " " " " " " "	0.37	0.55	0.57
	Hefepresssaft vor Alkoholzusatz . .	0.38	0.50	0.53

Die Höhe des Glycerinzusatzes ist demnach ohne grossen Einfluss. In allen Fällen, bei schwach gährkräftigem, wie bei gutem Presssaft, wurde durch Auflösen der Alkohol-Aether-Fällung in glycerinhaltigem Wasser auffallender Weise sogar etwas höhere Gährwirkung erzielt, als mit dem frischen Saft selbst. Man wird annehmen müssen, dass die proteolytischen, die Zymase zerstörenden Enzyme des Presssaftes¹⁾ entweder durch die Behandlung mit Alkohol-Aether oder durch den Glycerinzusatz in ihrer schädlichen Wirkung gehemmt werden; für letztere Deutung spricht folgender Versuch:

Glycerinzusatz conservirt die Gährkraft.
Je 20 ccm Presssaft + 8 g Rohrzucker; Thymolzusatz; 22°.

Datum		gebildetes Kohlendioxyd in g nach Stunden			
		20	44	68	
20. II.	Frischer Hefepresssaft	ohne Glycerinzusatz	0.75	0.99	1.02
		mit 10 pCt. Glycerin versetzt	0.63	0.92	1.10
	Hefepresssaft, nachdem 20 Stdn. bei Zimmertemp. gestanden	gestanden ohne Glycerinzusatz	0.44	0.53	0.55
		gestanden unter Zusatz von 10 pCt. Glycerin	0.52	0.65	0.70

¹⁾ Diese Berichte 30, 2669. Vgl. auch M. Hahn, ebenda 31, 200.

Zweimalige Fällung durch Alkohol-Aether.

Hierzu wurde die, wie beschrieben, erhaltene 1. Fällung in 10- bzw. 20-procentigem Glycerin gelöst und 20 ccm davon abermals eingetragen in 160 ccm absoluten Alkohol + 80 ccm Aether. Diese zweite Fällung wurde dann in 18 ccm Glycerinlösung nur suspendirt (Versuche vom 18. und 23. II.) oder die trübe Flüssigkeit abermals mit Kieselgühr geschüttelt und filtrirt (Versuche vom 1. und 2. III.). Zum Vergleich kam auch die Gährkraft des ursprünglichen Presssaftes, sowie der 1. Fällung zur Bestimmung. Ueberall wurden 8 g Rohrzucker und Thymol zugesetzt.

Datum		gebildetes Kohlendioxyd in g nach Stunden		
		20	44	68
18. II.	Frischer Hofopresssaft, 20 ccm . . .	0.64	0.70	0.71
	I. Fällung, in 10-procentiger Glycerinlösung	0.60	0.63	0.71
	II. Fällung, in 10-procentigem Glycerin suspendirt	0.54	0.69	0.70
23. II.	Frischer Hefopresssaft, 20 ccm . . .	1.01	1.26	1.29
	I. Fällung, in 20-procentiger Glycerinlösung	0.97	1.40	1.50
	II. Fällung, in 20-procentigem Glycerin suspendirt	0.84	1.38	1.57
1. III.	Frischer Hofopresssaft, 20 ccm . . .	0.60	0.77	0.81
	I. Fällung, in 10-procentiger Glycerinlösung	0.51	0.80	0.89
	II. Fällung, in 10-procentiger Glycerinlösung, filtrirt	0.39	0.69	0.75
2. III.	Frischer Hefopresssaft, 20 ccm . . .	0.88	0.50	0.53
	I. Fällung, in 5-procentiger Glycerinlösung	0.37	0.55	0.57
	II. Fällung, in 5-procentiger Glycerinlösung, filtrirt	0.31	0.47	0.51

Auch durch die zweimalige Behandlung mit Alkohol-Aether ist demnach nur wenig von der Gährkraft verloren gegangen.

Eine Anreicherung des Niederschlages an Zymasse, welche man vielleicht erhoffen konnte, findet aber nicht statt; die Gährkraft, bestimmt nach den Vorschlägen von Buchner und Rapp¹⁾, betrug für

¹⁾ Menge an Kohlendioxyd in g, welche 1 g des trocknen Niederschlages, aufgeschlemmt in 7 ccm Wasser mit 3.4 g Rohrzucker und Toluol- oder Thymol-Zusatz in 24 Stunden bei einer bestimmten Temperatur liefert (diese Berichte 32, 2089).

die Versuche vom 23. II. bei der I. Fällung 0,24 (22°) und II. Fällung 0,23 (22°); es werden offenbar bei der II. Fällung alle die Beimengungen wieder mitherniedergerissen, welche schon die I. Fällung verunreinigten; eine Reindarstellung der Zymase auf diesem Wege ist kaum durchführbar.

158. H. du Bois und O. Liebknocht:

Molekulare Suszeptibilität der Salze seltener Erden.

(Eingegangen am 26. März.)

Eine gleichbetitelt Mittheilung wurde von uns in diesen Berichten 32, 3344, veröffentlicht¹⁾, zu der auf Seite 275 des ersten Bandes der Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft eine Bemerkung des Hrn. Stefan Meyer erschienen ist, die er fast unverändert in diesen Berichten 33, 320, zum Abdruck bringt. Wir ersahen daraus, dass wir leider eine Arbeit der HHrn. L. F. Nilson und O. Petterson übersehen haben. Auf Veranlassung dieser Chemiker hatte Hr. K. Angström den magnetischen Charakter verschiedener Erden bestimmt, indem er sie zwischen den Polen eines Ruhmkorff'schen Elektromagnets — also in Luft — untersuchte²⁾. Er fand paramagnetisch: Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Y_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , CeO_2 und diamagnetisch u. A. Be_2O_3 ³⁾, La_2O_3 , ThO_2 . Dass Messungen an Cer und Didym-Präparaten schon ausgeführt waren und zwar von G. Wiedemann, haben wir schon erwähnt⁴⁾. Didym wurde bekanntlich erst von Auer von Welsbach in Praseodym und Neodym zerlegt.

Betreffs der qualitativen Feststellung des Paramagnetismus der Verbindungen der seltenen Erden dürfte daher Hrn. K. Angström die Priorität gebühren; denn dass die nahe verwandten Elemente Samarium und Gadolinium sich anders verhalten sollten, war von vornherein höchst unwahrscheinlich. Daher kann nach nunmehr zwanzig

¹⁾ Vergl. auch H. du Bois und O. Liebknocht: Wied. Ann. 1, 189, 1900: Verhandlungen d. deutsch. phys. Ges. 1, 236, 1899 und 1900 No. 2, wo sich unsere Entgegnung abgedruckt findet.

²⁾ L. F. Nilson und O. Petterson, diese Berichte 13, 1465; Wied. Beibl. 4, 635 (1880). Wir haben diese Bestimmungen K. Angström's weder im G. Wiedemann'schen noch im Winkelmann'schen Handbuch erwähnt gefunden; auch in Upsala haben wir nichts darüber erfahren, wo freilich Hr. Angström seiner Zeit nicht anwesend war.

³⁾ Neuerdings ist die Zweiwerthigkeit des Berylliums durch A. Rosenheim und P. Woge festgestellt worden: Zeitschr. für anorgan. Chem. 15, 283.

⁴⁾ Verhandlungen der deutsch. phys. Ges. 1, 239.

Jahren eine Prioritätsfrage hierüber zwischen Hrn. Stefan Meyer und uns nicht aufgeworfen werden.

Was die quantitative Erforschung dieses Gebietes anbelangt, so ist sie von Hrn. Stefan Meyer auf trockenem, von uns auf nassem Wege in Angriff genommen worden; wir halten letzteres Verfahren für erheblich genauer und haben uns überdies dabei der neuesten und reinsten Präparate bedient.

Wir fanden, dass die Verdünnung der unmagnetischen Lösung, welche ein directes Maass für die spezifische Susceptibilität des gelösten Salzes bildet, für Mangan und Eisen einerseits vergleichbar ist mit der für Gadolinium und Erbium gefundenen andererseits; in Folge der etwa dreifach höheren Atomgewichte des Letzteren erscheint ihre molekulare Susceptibilität viel grösser. Unserer Ansicht nach kann man dieses Verhalten nicht dadurch ausdrücken, dass man die Erbiumverbindungen *et. par.* viermal stärker magnetisch nennt als die Manganverbindungen, wie es Hr. Stefan Meyer thut.

Dieser Forscher¹⁾ stellt ferner einen Vergleich an zwischen den von ihm ermittelten Atommagnetismen der in trockner Form untersuchten Verbindungen seltener Erden und der von uns für die gelösten Salze gefundenen molekularen Susceptibilität. Er findet die relativen Zahlen:

	Pr	Nd	Sa	Gd	Er
Stefan Meyer	2	5	10	23	40
du Bois-Liebkecht	3	5	12	26	37.

Wie wir schon bemerkten²⁾, stehen die Resultate im Grosse und Ganzen mit einander im Einklang; eine »überraschend gute Uebereinstimmung« vermögen wir in obiger Zusammenstellung indessen nicht zu erkennen³⁾.

Schliesslich bemerkt Hr. Stefan Meyer, dass der Paramagnetismus der Yttriumverbindungen wohl nur von Verunreinigungen (hauptsächlich Erbium) herrührt. In diesem Punkte stimmen wir ihm bei; in dem uns von Hrn. P. T. Cleve gütigst zur Verfügung gestellten Yttriumsulfat hatte das Metall ein scheinbares Atomgewicht von 89.5; von der allerreinsten Verbindung, der das Atomgewicht 89.0 zukommt, war zu wenig vorhanden. Setzt man den Unterschied auf Rechnung von Erbium, so wird nach unseren Ergebnissen die gefundene molekulare Susceptibilität des Yttriumchlorides dadurch schon nahezu bedingt. Es ist also auch aus diesem Grunde möglich,

¹⁾ Verb. d. deutsch. phy. Ges. I. c. S. 276 und diese Berichte I. c. S. 321.

²⁾ Diese Berichte 32, 3348.

³⁾ Vergl. übrigens die Ausführungen J. Königsberger's, Wied. Ann. 66, 698 (1893), über das Verhalten paramagnetischer, trockner, fester Verbindungen.

dass das Yttrium mit seinem weit niedrigeren Atomgewicht sich in magnetischer Beziehung anders verhält wie die übrigen seltenen Erden mit Atomgewichten zwischen 140 und 173.

Betreffs des Ytterbiums können wir uns der Ansicht des Hrn. Stefan Meyer nicht anschliessen.

Berlin, März 1900¹⁾.

**159. Arthur Rosenheim und Johannes Schilling:
Ueber Salze des Thoriums.**

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 29. März.)

Trotz des grossen Interesses, welches das Thorium in Folge seiner Verwendung in der Glühlichtindustrie beansprucht, sind seine Verbindungen noch ausserordentlich mangelhaft untersucht und vor Allem die Beziehungen derselben zu den Salzen der nächststehenden Elemente der vierten Gruppe des periodischen Systems noch durchaus nicht festgelegt. Um diese Lücke theilweise auszufüllen, wurde eine Untersuchung der Salze des Thoriums in Angriff genommen, die jedoch durch die Erkrankung des Einen von uns eine unerwünschte Unterbrechung erlitt. Um die Fortführung der begonnenen Versuche zu sichern, die nunmehr wieder aufgenommen wurden, mögen hiermit einige der erhaltenen Resultate in Kürze mitgetheilt werden.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche diente uns das absolut chemisch reine Thoriumnitrat der Firma E. de Haën, das sich bei der qualitativen Nachprüfung als ganz einwandfrei erwies.

Thoriumchloride.

Aus einer Lösung des Thoriumnitrates wurde durch Ammoniak in der Wärme Thoriumoxyhydrat gefällt und dieses zuerst mit siedendem Wasser vollständig ausgewaschen und dann das Wasser durch absoluten Alkohol verdrängt. Das alkoholische Thoriumhydrat wurde in starke alkoholische Salzsäure bis zur Sättigung in der Kälte eingetragen, das klare, gelbliche Filtrat durch Destillation unter vermindertem Druck bei ca. 50 mm eingeeengt und dann über Schwefelsäure und Aetzkali eingedunstet.

¹⁾ Die Entgegnung auf die Bemerkungen des Hrn. St. Meyer erscheint etwas verspätet, weil beide Autoren längere Zeit von Berlin abwesend waren.

Der erste Ausschuss ergab eine reichliche Ausbeute feiner, rein weisser Nadelchen, die sich als ein noch unbekanntes, obwohl schon mehrfach gesuchtes¹⁾ Oxychlorid erwiesen. Die Analyse führte zu der Formel $\text{Th} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix} \right\rangle + 8 \text{H}_2\text{O}$.

Ber. Th 48.29, Cl 14.78.

Gef. » 48.20, 47.96, » 14.45, 14.87.

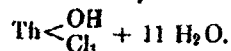
Die Verbindung ist ziemlich hygroskopisch. Die Mutterlauge dieser Krystallisation ergab bei weiterem Stehen eine grössere Menge stark diamantglänzender, wohl ausgebildeter Krystalle, die, an der Luft leidlich beständig, erst nach einiger Zeit zerflossen. Die Analyse zeigte, dass das normale Tetrachlorid der Zusammensetzung $\text{ThCl}_4 + 9 \text{H}_2\text{O}$ vorlag. Cleve²⁾ hat ein in Nadeln krystallisirendes Hydrat, $\text{ThCl}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}$, Krüss³⁾ ein dem hier beschriebenen äusserlich sehr ähnliches $\text{ThCl}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ erhalten.

$\text{ThCl}_4 + 9 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Th 43.39, Cl 26.49.

Gef. » 43.63, 43.62, » 26.49, 26.74.

Das Salz enthielt ebenso wie das oben beschriebene Oxychlorid, wie auch qualitativ nachgewiesen wurde, keinen Krystallalkohol.

Ein zweites krystallisirendes Thoriumoxychlorid wurde erhalten, wenn aus der alkoholischen Lösung der Alkohol fast ganz abdestillirt wurde und der syrupöse Rückstand, mit wässriger Salzsäure (1.12) wieder aufgenommen, über Schwefelsäure krystallisirte. Die Analyse des fein krystallinischen Pulvers stimmt am besten auf die Formel



$\text{Th} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix} \right\rangle + 11 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Th 41.97, Cl 19.20.

Gef. » 42.27, » 18.75.

Entsprechend dem Verhalten anderer Tetrachloride, wie des Platinchlorides und Zinnchlorides, sollte man erwarten, dass das Thoriumchlorid mit den Chloriden elektropositiver Elemente zu Verbindungen der Zusammensetzung R_2ThCl_6 sich vereinigen müsste, die dann als Salze einer Thoriumchloridchlorwasserstoffsäure aufzufassen wären. Die bisher erhaltenen Verbindungen bestätigten jedoch diese Annahme keineswegs: denn das von Cleve⁴⁾ beschriebene Kaliumthoriumchlorid hat die Zusammensetzung $\text{KTh}_2\text{Cl}_6 + 18 \text{H}_2\text{O}$, und Chydenius⁵⁾ stellte ein Ammoniumthoriumchlorid dar, das der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{ThCl}_6 + 8 \text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Auch bei den oben beschriebenen Versuchen ist es bisher noch nicht gelungen, die freie Thoriumchloridchlorwasserstoffsäure zu iso-

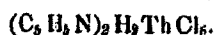
¹⁾ Vergl. G. Krüss, Zeitschr. für anorgan. Chem. 14, 365.

²⁾ Bih. till. k. sv. Vet. Akad. Handb. (1874) 2, 10. ³⁾ l. c.

⁴⁾ Bull. soc. chim. [2] 21, 116. ⁵⁾ Pogg. Ann. 119, 43.

liren; jedoch glückte es, aus gemischten alkoholischen Lösungen von Thoriumchlorid und Pyridinchlorhydrat ein gut krystallisirendes Salz zu gewinnen, das die Existenz einer normal zusammengesetzten Thoriumchloridwasserstoffsäure beweist.

Das in weissen, derben Krystallkrusten im Exsiccator sich ausscheidende luftbeständige Salz hat die Zusammensetzung



$(C_5H_5N)_2H_2ThCl_6$. Ber. Th 38.35, Cl 35.53, N 4.62.
Gef. » 39.04, 39.01, » 35.23, 35.53, » 4.63.

Thoriumbromide.

Zur Darstellung der Thoriumbromide wurde in ganz analoger Weise wie bei den Chloriden gearbeitet. Aus der im Vacuum eingeengten, alkoholisch-bromwasserstoffsäuren Lösung von Thoriumbromid krystallisirten feinkrystallinische Körper aus, deren Analyse auf ziemlich complicirte Formeln stimmte; sie bedürfen noch der eingehenderen Untersuchung.

Bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösungen über Schwefelsäure und Aetzkali wurden kleine, quadratische, ziemlich luftbeständige Krystalle erhalten, die sich bei der mikroskopischen Untersuchung als homogen erwiesen. Die Analyse zeigte, dass ein dem obigen Oxychlorid analoges Oxybromid, $Th\left\langle \begin{matrix} (OH)_2 \\ Br_2 \end{matrix} \right\rangle + 11 H_2O$, vorlag.

$Th\left\langle \begin{matrix} (OH)_2 \\ Br_2 \end{matrix} \right\rangle + 11 H_2O$. Ber. Th 37.22, Br 25.62.
Gef. » 37.00, 37.08, » 25.49, 25.34.

Weitere Anschüsse brachten ebenso wie beim Chloride das neutrale Tetrabromid in weissen, gut ausgebildeten Nadeln, die an der Luft schnell unter Abgabe von Bromwasserstoffsäure zerfliessen. Die Analysen der Substanz führten zu der Formel $ThBr_4 + 7 H_2O$.

$ThBr_4 + 7 H_2O$. Ber. Th 34.26, Br 47.17.
Gef. » 34.10, » 47.34, 47.56.

P. Jannasch; J. Locke und J. Lesinsky¹⁾ stellen für einen dem hier beschriebenen Bromid äusserlich vollständig gleichenden Körper die Formel $ThBr_4 + 10 H_2O$, J. Lesinsky und Ch. Gundlich²⁾ die Formel $ThBr_4 + 8 H_2O$ auf. Weitere eingehende Untersuchungen müssen über den Wassergehalt dieser Salze endgiltigen Aufschluss erbringen.

Aus einer alkoholisch-bromwasserstoffsäuren Lösung von Thoriumbromid und Pyridinbromhydrat wurde das Pyridinsalz der

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chemie 5, 268.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chemie 15, 81.

Thoriumbromidbromwasserstoffsäure, $(C_5H_5N)_2H_2ThBr_3$, erhalten. Es ist äusserlich dem entsprechenden chlorwasserstoffsauren Salze ausserordentlich ähnlich und krystallisirt wie dieses in weissen, zu festen Krusten vereinigten Krystallen. Weniger luftbeständig als das Chlorid, giebt es ziemlich schnell Bromwasserstoffsäure und Brom unter intensiver Gelbfärbung ab.

$(C_5H_5N)_2H_2ThBr_3$. Ber. Th 26.64, Br 55.02, N 3.21.

Gef. » 27.03, » 55.09, » 3.30.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, sowie in absolutem Alkohol.

Unsere weiteren Untersuchungen werden zunächst dem eingehenden Studium der hier beschriebenen Verbindungen gewidmet sein, dann aber sich auch auf die Darstellung anderer Salze des Thoriums, vor Allem der Jodide und Sulfate, erstrecken.

Berlin N., 28. März 1900. Wissenschaftl.-chem. Laboratorium.

160. S. Gabriel und J. Colman: Ueber die Einwirkung von Natriumalkylaten auf Phtalylglycolnester und dessen Homologe.

(Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.)

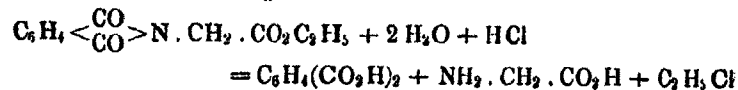
[Vorgetragen von Hrn. S. Gabriel in der Sitzung vom 22. Januar.]

(Eingegangen am 27. März.)

Als Ausgangsmaterial für gewisse Versuche, über welche später berichtet werden soll, bedurften wir der Phtalimidofettsäuren, z. B. des Phtalylglykocolls, $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ < \\ CO \end{matrix} N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

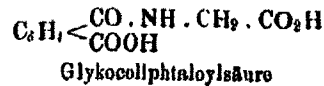
Wir glaubten diese Säuren am bequemsten durch Verseifung der zugehörigen Ester darstellen zu können, welche sich, wie bereits am Phtalylglykocollnester¹⁾ erprobt worden ist, in sehr guter Ausbeute aus Phtalimidkalium und Halogenfettsäureestern gewinnen lassen.

Allerdings konnte es Schwierigkeiten bieten, die Verseifung auf die Carboxäthylgruppe zu beschränken, da zu befürchten war, dass durch das verseifende Agens gleichzeitig sich eine Carbonylgruppe oder beide vom Stickstoff unter Anlagerung von Wasser trennen würden; so wird bekanntlich der genannte Ester durch Salzsäure bei 200° nach der Gleichung



¹⁾ C. Goedeckemeyer, diese Berichte 21, 2688; S. Gabriel und K. Kroschberg, ebenda 22, 427.

zu Phtalsäure, Glycin und Chloräthyl und durch Kochen mit Kalilauge zu

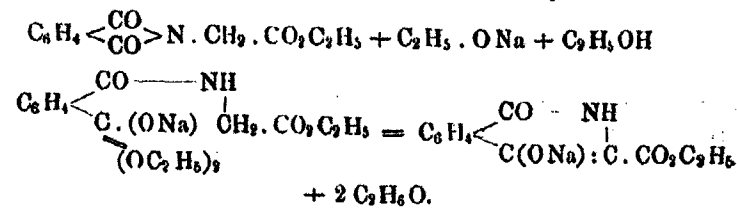


verseift.

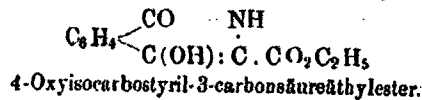
Wir prüften daher, ob sich nicht mit Natriumalkoholat, welches nach A. Kossel und K. Obermüller¹⁾, resp. A. Kossel und M. Krüger²⁾ Ester sehr leicht verseift, die gewünschte Umsetzung würde bowerkstelligen lassen.

Die Versuche ergaben nun, dass die erwartete Verseifung durch Natriumalkoholat nicht eintritt; vielmehr findet bei dem Phtälylglykocoll ester lediglich eine Umlagerung in ein Isochinolinderivat statt. Die beobachteten Umsetzungen lassen sich wie folgt formuliren:

I. Phtälylglykocoll ester und Natriumäthylat:



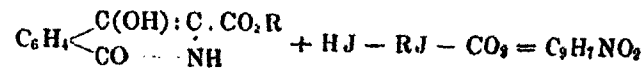
Aus dem Natriumsalz wird durch Säure freigemacht



II. Phtälylglykocoll ester und Natriummethylat

geben unter gleichzeitiger Verdrängung des Aethyls durch Methyl den entsprechenden Methyl ester der 4-Oxyisocarbostyryl-3-carbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$.

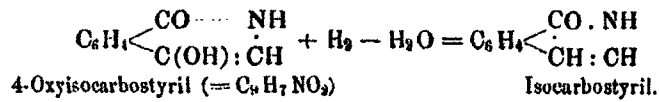
Der Beweis für die angenommene Formel liegt in der Beobachtung, dass sowohl der neue Aethylester wie (noch bequemer) der Methyl ester durch Kochen mit Halogenwasserstoff (HJ resp. HBr) nach der Gleichung



¹⁾ Diese Berichte 24, Ref. 419, 672.

²⁾ Ebenda 25, Ref. 171.

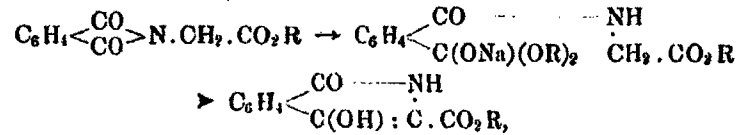
in Kohlensäure, Halogenäthyl und $C_2H_7NO_2$ gespalten wird, letzterer Körper aber als 4-Oxyisocarbostyryl aufzufassen ist, da er durch Jodwasserstoff zum Isocarbostyryl reducirt wird:



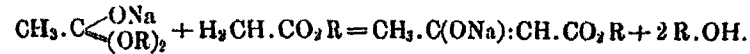
Aus dem Oxyisocarbostyryl liess sich mittels Phosphoroxychlorids der Sauerstoff ganz oder theilweise eliminiren, wobei neue halogenisirte Isochinolinderivate entstanden.

Bezüglich der Oxydation, welche das Oxyisocarbostyryl freiwillig in alkalischer Lösung erleidet, wird auf die folgende Abhandlung verwiesen.

Nach der oben formulirten Umsetzung zwischen Phtalylglykocoll-ester und Natriumalkylat:



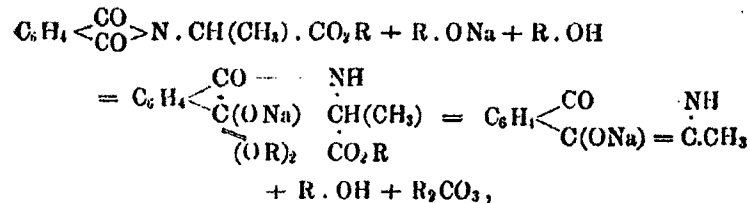
treten also die beiden Methylenwasserstoffatome mit den im hypothetischen Zwischenproduct angenommenen Oxyalkylen OR als Alkohol aus, es findet mithin die Reaction in analoger Weise statt, wie sie nach L. Claisen bei der Bildung von Natruacetessigester aus Essigester durch Natriumäthylat sich vollziehen soll:



Es erschien hiernach von Interesse zu prüfen, wie höhere Homologe des Phtalylglykocoll-esters, welche statt eines Wasserstoffs der Methylengruppe ein Alkyl enthalten, sich dem Natriumalkylat gegenüber verhalten würden. Die Versuche mit

III. α -Phtalimidopropionester und Natriummethylat

ergaben nun, dass sich auch in diesem Falle ein Isochinolinderivat bildet: Letzteres ist aber mit dem Ausgangsmaterial nicht isomer, sondern unter Austausch von $\cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$ gegen Wasserstoff entstanden; die Reaction lässt sich trotzdem in ähnlicher Weise und zwar wie folgt formuliren:



d. h. es wird aus dem intermediär entstandenen Additionsproduct der Componenten 1 Mol. Alkohol und 1 Mol. Alkylcarbonat abgespalten unter Bildung des Natriumsalzes von 4-Oxy-3-methylisocarbostyryl, $C_9H_7ON(OH)CH_3$. Letzteres liess sich nach bekannten Methoden in neue, sowie in bekannte Derivate des 3-Methylisochinolins überführen.

Wie zu erwarten, vollzieht sich die analoge Einwirkung zwischen

IV. α -Phtalimidobuttersäureester auf Natriummethylat.

Dagegen ist sie nicht zu erwarten bei dem α -Phtalimidoisobuttersäureester, $C_8H_8O_2:N.C(CH_3)_2.CO_2R$; wir gedenken die Versuche mit letzterem Ester später anzustellen, da es uns vorläufig nicht gelungen ist, ihn aus Phtalimidkalium und α -Bromisobuttersäureester zu bereiten.

Nach der bekannten Erfahrung, dass in manchen Fällen die Phenylgruppe ähnlich der Carboxäthylgruppe die benachbarten Methylwasserstoffe beweglich macht, haben wir schliesslich geprüft, ob analog

dem Phtalylglycinester, $C_8H_8O_2:N.CH_2.CO_2R$,

das Benzylphtalimid, $C_8H_8O_2:N.CH_2.C_6H_5$,

ungelagert werden kann in $C_6H_4 \begin{matrix} C(OH):C.C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad NH \end{matrix}$; es ergab sich

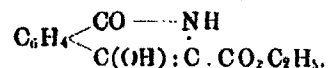
aber, dass Benzylphtalimid durch Erhitzen mit methylalkoholischem Natriummethylat zu Benzylphtalaminsäure aufgespalten wird.

Nachstehend die Beschreibung der Versuche.

I. Phtalylglykocoll ester und Natrium-Aethylat resp. -Methylat.

a) *Natriumäthylat.* Eine Lösung von 13.5 g des Esters in 60 ccm heissem absolutem Alkohol wurde mit einer Lösung von 1.4 g Natrium in 60 ccm absolutem Alkohol vermischt und die gelatiuirte Mischung im Rohr 2 Stunden lang auf 100° erhitzt. Es ist dann ein gelber, feinkörnig krystallinischer Brei eines Natriumsalzes entstanden, welches sich aber wegen der schleimigen Beschaffenheit der Mutterlauge nicht gut filtriren lässt. Man versetzt daher das Ganze mit heissem Wasser und fügt zur gelben, völlig klaren Flüssigkeit eine Auflösung von ca. 6 g Salmiak, wodurch ein Krystallbrei entsteht. Die abgesogenen, schneeweissen, verfilzten Nadeln (7.5 g) sintern unter Grünfärbung von ca. 190° an, schmelzen bei 194° , lösen sich leicht in Alkali mit gelber Farbe, nicht in verdünntem Ammoniak und schwer in siedendem Alkohol. Sie sind den Analysen zu Folge

4-Oxyisochinolin-3-carbonsäureäthylester,



0.1824 g Subst.: 0.4115 g CO_2 , 0.0808 g H_2O .

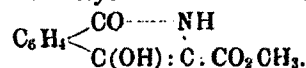
$C_{12}H_{11}NO_4$. Ber. C 61.80, H 4.72, N 6.00.

Gef. » 61.53, » 4.92, » 6.10.

Der Ester wird durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure ($d = 1.49$) nur sehr langsam und unvollständig, schneller (in einer Stunde) durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° (10 ccm auf 1 g) verseift und unter gleichzeitiger Kohlensäureabgabe in das weiter unten beschriebene Oxyisocarbostyryl zerlegt. Die jodwasserstoffsäure Lösung erstarrt beim Erkalten zu glasglänzenden Nadelchen, offenbar das Jodhydrat des Oxyisocarbostyryls, welches aber schon beim Uebergiessen mit Wasser die Säure verliert.

b) *Natriummethylat*. Die Umsetzung des Esters mit methylalkoholischem Natriummethylat vollzieht sich schon beim Kochen im offenen Gefäss am Rückflusskühler; da die Mischung aber sehr bald heftig zu stossen beginnt, ist es zweckmässiger, sie im geschlossenen Gefäss zu erhitzen. Es werden 18 g Phtalylglycinester in 60 ccm Holzgeist mit 4 g Natrium in 120 ccm Holzgeist in einer verschlossenen Flasche 2 Stunden im Wasserbade erwärmt. Den entstandenen, gelben, feinpulverigen Brei (A) saugt man ab, löst ihn in heissem Wasser und fügt Salzsäure oder Salmiak hinzu, wodurch die Lösung zu einem Brei farbloser Krystalle (11–12.5 g) geseht. Abgesogen und aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt, bilden sie seidenglänzende verfilzte Nadeln vom Schmp. $231-222^{\circ}$, geben mit Alkalien eine gelbe Lösung, lösen sich nicht in verdünntem Ammoniak und in etwa 100 Th. kochendem Alkohol. Sie sind

4-Oxyisocarbostyryl-3-carbonsaures Methyl,



0.1703 g Sbst.: 0.3771 g CO_2 , 0.0673 g H_2O . — 0.1955 g Sbst.: 0.4316 g CO_2 , 0.0765 g H_2O . — 0.1918 g Sbst.: 0.4249 g CO_2 , 0.0734 g H_2O . — 0.1418 g Sbst.: 8 ccm N (13° , 759 mm). — 0.2195 g Sbst.: 12 ccm N (18° , 755 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_4$. Ber. C 60.27, H 4.11, N 6.39.

Gef. » 60.39, 60.02, 60.41, » 4.39, 4.34, 4.25, » 6.67, 6.43.

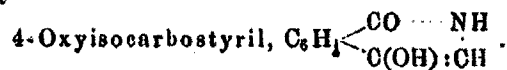
In dem gelben krystallinischen Pulver (A) liegt die Natriumverbindung des Esters von der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NO}_4\text{Na}$ vor; der zur Analyse bestimmte Antheil derselben wurde mit Holzgeist gewaschen bei 100° getrocknet und im Wägefläschchen gewogen, da die Substanz an der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht.

0.9014 g Sbst.: 0.2152 g NaCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NO}_4\text{Na}$. Ber. Na 9.54. Gef. Na 9.39.

Durch dreistündiges Kochen mit 100 ccm Bromwasserstoffsäure ($d = 1.49$) am Rückflusskühler geht der Methyl ester (20 g) meist völlig in Lösung unter Entwicklung von Kohlensäure und Brommethyl, doch scheidet sich zuweilen schon in der Hitze wieder ein Krystallpulver ab; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit völlig zu Krystallen,

die man absaugt und mit Wasser wäscht, wobei sie unter Abgabe locker gebundener Bromwasserstoffsäure in ein kreideähnliches Pulver (15 g) übergehen. Dieses giebt mit Alkali eine gelbe Lösung, die sich von der Oberfläche aus schnell mit einer violetten, goldig schimmernden Haut überzieht¹⁾; löst sich nicht merklich in Alkohol und schießt aus etwa 50 Th. siedendem Eisessig in beiderseits zugespitzten Nadeln an, die oft schwach rüthlich gefärbt sind. Der Körper ist



0.2029 g Sbst.: 0.4987 g CO₂, 0.0840 g H₂O.

C₆H₇NO₂. Ber. C 67.08, H 4.84.

Gef. » 67.03, » 4.60.

Beim Erhitzen färbt es sich von den Wandungen des Röhrchens her gegen 200° roth und ist bei 250° noch nicht geschmolzen.

1. Oxyisocarbostyryl und Jodwasserstoff.

3 g Oxyisocarbostyryl, 0.8 g rother Phosphor und 15 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) geben nach dreistündigem Erhitzen auf 190° eine klare Lösung, die beim Erkalten zu farblosen Krystallen (1.5 g) erstarrt. Die abgezogene und aus kochendem Wasser umkrystallisirte Substanz bildete haarfeine Nadelchen und erwies sich durch ihren Schmelzpunkt 207—208°, durch die Analyse:

0.1422 g Sbst.: 11.8 ccm N (18.5°, 751 mm).

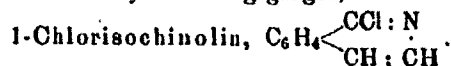
C₆H₇NO. Ber. N 9.66. Gef. N 9.93.

und ihre Reducirbarkeit (mit glühendem Zinkstaub) zu Isochinolin als



Die Reduction zu Isochinolin läßt sich aber mit weit besserer Ausbeute auf folgendem Umwege bewirken.

Isocarbostyryl (1.6 g) und Phosphoroxychlorid (6 ccm) werden 1/2 Stunde am Luftkühlrohr gekocht, wobei unter Salzsäureentwicklung eine Lösung entsteht; man gießt sie in Eiswasser, übersättigt die klare Flüssigkeit mit fester Soda und bläst das dadurch abgeschiedene Oel mit Dampf ab. Es erstarrt bereits im Kühler zu farblosen Krystallen (1.3 g), destillirt unzersetzt bei 274—275° unter 768 mm Druck, bildet nach dem Festwerden eine farblose, blättrige, harte Masse von schwachem Chinolingeruch, schmilzt bei 37—38° und ist, da es aus dem Isocarbostyryl hervorgegangen,



0.1804 g Sbst.: 0.1601 g AgCl.

C₆H₆ClN. Ber. Cl 21.71. Gef. Cl 21.95.

¹⁾ Vgl. die folgende Abhandlung.

Die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure giebt mit Kaliumbichromat orangegelbe, feine Nadeln.

Ein bereits bekanntes, im Pyridinring monochlorirtes Chlorisochinolin, welches durch partielle Reduction des 1.3-Dichlorisochinolins entsteht, schmilzt bei 47–48°, d. h. 10° höher als das neue 1-Chlorisochinolin, ist also von Letzterem verschieden und mithin sicher als 3-Chlorisochinolin, $C_8H_4 \begin{matrix} \text{CH} : \text{N} \\ \text{CCl} : \text{CH} \end{matrix}$, zu bezeichnen; diese

Constitution war ihm schon früher aus Wahrscheinlichkeitsgründen ertheilt worden¹⁾.

Das 1-Chlorisochinolin liess sich durch 3-stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 170–180° in guter Ausbeute zu Isochinolin reduciren; durch 2-stündiges Kochen mit diesen Reagentien am Rückflusskühler war die Reduction nicht zu bewirken.

2. Oxyisocarbostyryl und Phosphoroxychlorid.

3 g Oxyisocarbostyryl und 15 ccm Phosphoroxychlorid werden 5 Stunden lang im Rohr auf 160–170° erhitzt. Die bräunliche klare Lösung giesst man unter Kühlung in ca. 80 ccm Wasser und destillirt die nur wenig getrübbte Lösung so lange mit Wasserdampf, als noch eine weisse, krystallinische Substanz (A) im Destillat resp. im Kühler erscheint. Letztere geht nur sehr langsam über und ihre Menge ist nur gering (ca. 0.1 g). Das Hauptproduct ist in der sauren, im Destillirgefäss verbliebenen Flüssigkeit enthalten und wird daraus durch Ammoniak als Krystallbrei (B) niedergeschlagen.

Das aus mehreren Darstellungen gesammelte Präparat (A) löst sich leicht in den üblichen Mitteln, scheidet sich aus seiner ätherischen Lösung in farblosen Krystallen vom Schmp. 88–89° und ist im Hinblick auf seine Entstehungsweise und Analyse:

0.1616 g Sbst.: 0.2295 g AgCl. — 0.1633 g Sbst.: 9.4 ccm N (14°, 768 mm).

$C_9H_5Cl_2N$. Ber. Cl 35.85, N 7.08.

Gef. » 35.13, » 6.87,

als



anzusprechen.

Das isomere 1.3-Dichlorisochinolin²⁾ schmilzt bei 122–123°.

Das Hauptproduct (B) scheidet, aus siedendem Eisessig (15 ccm) unter Zuhilfenahme von Thierkohle unkrystallisirt, in langen, seiden-

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 19, 2357.

²⁾ S. Gabriel, diese Berichte 10, 1655, 2355.

glänzenden Nadeln an, die bei 100° trübe werden. Die Analyse der Substanz stimmte auf



0.2038 g Sbst.: 0.1645 g AgCl. — 0.2434 g Sbst.: 15.8 ccm N (15°, 756 mm).

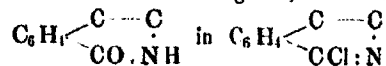
$\text{C}_9\text{H}_6\text{ClNO}$. Ber. Cl 19.77, N 7.80.

Gef. » 19.97, » 7.58.

Die Base löst sich in starker Salzsäure und fällt durch Wasser wieder aus; aus ihrer Lösung in fixem Alkali wird sie durch Salmiak niedergeschlagen, ist also unlöslich in Ammoniak. Sie schmilzt bei 195—196° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, aus der langsam Gasblasen aufsteigen.

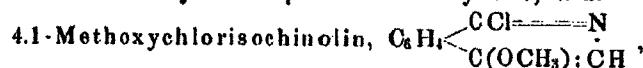
Dass die oben angegebene Constitutionsformel zutrifft und nicht das im Hinblick auf das Ausgangsmaterial (4-Oxyisocarbostryl) ebenfalls mögliche 1-Oxy-4-chlorisochinolin vorliegt, lässt sich aus Analogie schliessen: bei der Chlorirung des Homophtalimids tritt nämlich neben 4.3-Dichlorisochinolin ebenfalls ein in der Stellung 1 chlorirtes Oxyisochinolin, d. h. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}=\text{C}(\text{OH}) \\ \text{CCl}:\text{N} \end{cases}$ auf, ferner ist die schnelle

Ueberführung des Isocarbostryls (s. oben) resp. seiner Homologen in Chlorisochinolin resp. Homologe beim Kochen mit Phosphoroxychlorid ein Beweis für die Leichtigkeit, mit der die Gruppierung



übergeht.

Um den der Oxybase entsprechenden Methyläther, d. h.



zu gewinnen, kochten wir eine Lösung von 1.2 g Oxybase in 5 ccm 1.4-fach normalem methylalkoholischem Kali 2 Stunden am Rückflusskühler, verdampften dann den Alkohol, lösten den zähen Rückstand in Salzsäure, filtrirten die Lösung vom Harz ab, machten das Filtrat alkalisch und bliesen Dampf durch die entstandene Emulsion, wobei sehr langsam und in kleinen Mengen (0.2—0.3 g) die gewünschte Substanz in krystallinischen Flocken theils im Destillat, theils im Kühler sich absetzte. Der Körper löst sich leicht in den üblichen Mitteln, schmilzt bei 77°, erstarrt zu einer radialfaserigen Masse, löst sich in 10-procentiger Salzsäure und wird daraus durch Wasser wieder gefällt.

0.1630 g Sbst.: 0.1210 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NOCl}$. Ber. Cl 18.35. Gef. Cl 18.36.

¹⁾ l. c. 2356.

Der vorliegende Methyläther wird durch 2-stündiges Kochen mit starker Salzsäure nicht merklich verändert, dagegen durch Sieden mit Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) unter Entwicklung von Jodmethyl in 4.1-Oxychlorisochinolin zurückverwandelt, welches an seiner Alkalilöslichkeit und durch den Schmelzpunkt (191° statt 195°) erkannt wurde.

Reducirt man das Oxychlorisochinolin (0.4 g) mit Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° (3 ccm) und rothem Phosphor (0.2 g) im Rohr durch 2-stündiges Erhitzen auf 200°, so liefert die entstandene klare Flüssigkeit nach dem Uebersättigen mit Alkali und Abblasen mit Dampf ein stark alkalisch reagirendes Destillat, welches Tetrahydroisochinolin enthält; diese Base wurde an dem Schmelzpunkt des Chlorhydrates (193—194° statt 195—197°) und an dem des Chloroplatinats (ca. 230° [unter Zerfall] statt 231—232°) erkannt.

II. α -Phtalimidopropionester und Natriummethylat.

Zur Darstellung des Esters werden je 100 g Phtalimidkalium und α -Brompropionester in einem Erlenmeyer-Kolben tüchtig verrührt und dann im Oelbade auf 150—160° so lange (ca. 3 Stunden) unter zeitweiligem Durchmischen erhitzt, bis das Product einen durchscheinenden homogenen Syrup darstellt. Dann rührt man es noch vor dem Erkalten in siedendes Wasser ein, wobei das Bromkalium sich löst und die neue Verbindung als dickes Oel (ca. 130 g) ungelöst bleibt. Die nach dem Erkalten erstarrte und getrocknete Substanz wird mit etwa 1½ L Ligroin ausgekocht, welches die Verunreinigungen zurücklässt und beim Abkühlen den

α -Phtalimidopropionester, $C_9H_{13}O_4:N.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$.

in farblosen Krystallen vom Schmp. 61—63° abscheidet; Ausbeute ca. 85 g, d. h. ca. 60 pCt. der Theorie.

0.1650 g Sbst.: 7.8 ccm N (14°, 762 mm). — 0.1956 g Sbst.: 0.4536 g CO_2 , 0.965 g H_2O .

$C_{13}H_{13}NO_4$. Ber. C 63.16, H 5.26, N 5.67.

Gef. » 63.25, » 5.48, » 5.60.

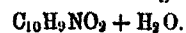
Der Ester löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, wenig in kochendem Wasser und kaltem Ligroin.

Seine Umsetzung mit Natriummethylat nahmen wir wie folgt vor.

6 g Ester in 12 ccm Holzgeist werden mit einer Lösung von 1.2 g Natrium in 50 ccm Holzgeist 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, dann die grünlich-braune Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingeeengt und darauf mit warmem Wasser vermischt. Die gelbe Lösung erstarrt, wenn man sie mit Salmiaklösung versetzt, zu einem Brei farbloser Krystalle (ca. 3.2 g).

Dieselben beginnen gegen 180° unter Röthung zu sintern, und schmelzen gegen 240° zu einer trüben Flüssigkeit, die beim weiteren Erhitzen zu einer gelblichen, undurchsichtigen Masse erstarrt, alsdann noch nicht bei 270° wieder schmilzt und sich von obenher braunroth färbt. Der zur Analyse bestimmte Antheil wurde durch Umkrystallisiren aus etwa 150 Theilen kochendem Wasser in haarfeinen, schwach gelblichen Nadeln erhalten und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet:

0.1763 g Sbst.: 0.4020 g CO₂, 0.00971 g H₂O. — 0.1863 g Sbst.: 0.4275 g CO₂, 0.0983 g H₂O. — 0.2019 g Sbst.: 0.4597 g CO₂, 0.108 g H₂O. — 0.2097 g Sbst.: 0.4779 g CO₂, 0.1111 g H₂O. — 0.1492 g Sbst.: 9.2 ccm N (18°, 764 mm). — 0.2155 g Sbst.: 12.9 ccm N (10°, 774 mm).



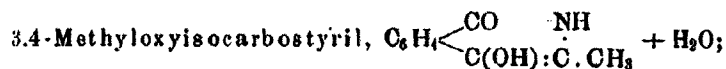
Ber. C 62.18,

H 5.69,

N 7.25.

Gef. » 62.19, 62.58, 62.10, 62.15, » 6.12, 5.86, 5.69, 5.89, » 7.16, 7.32.

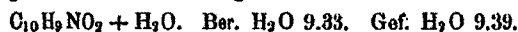
Die Substanz ist:



sie löst sich nicht in verdünntem Ammoniak, leicht in fixen Alkalien mit gelber Farbe, wird daraus durch verdünnte Säuren oder Salmiak wieder niedergeschlagen und ziemlich leicht von heissem Alkohol aufgenommen.

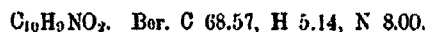
Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde die Substanz im Vacuum auf 200° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt:

0.4341 g Sbst. verloren 0.0408 g.



Da die bei dieser Bestimmung hinterbliebene wasserfreie Substanz sich durch die lang andauernde Erhitzung ziemlich stark verfärbt hatte, wurde eine Portion der Substanz bei niedrigerer Temperatur entwässert und zwar wie folgt: wir kochten 5 g Substanz mit 50 ccm Xylol so lange, bis sich im Halse des Kolbens nicht mehr Wassertropfen condensirten. Der Körper war dabei nicht in Lösung gegangen und völlig farblos geworden. Nach dem Absaugen und Waschen mit Benzol wurde er bei 100° getrocknet.

0.1615 g Sbst.: 0.4091 g CO₂, 0.0788 g H₂O. — 0.2060 g Sbst.: 13.9 ccm N (16°, 768 mm).



Gef. » 69.09, » 5.42, » 7.98.

Die wasserfreie Substanz löst sich in siedendem Aethylbenzoat und scheidet sich daraus, wenn nur sehr kurze Zeit erhitzt worden ist, in derben Nadeln wieder ab, die aber, wie ihre gelbe Farbe verrieth, bereits Zersetzungsproducte enthalten. Länger andauerndes Kochen mit Aethylbenzoat zersetzt die Substanz völlig.

Das Methyloxyisocarbostryl ist eine schwache Base: sie löst sich in starker, heisser Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure auf und diese Lösungen geben beim Erkalten einen Brei glasglänzender Nadeln der entsprechenden Salze, die aber schon durch Wasser wieder zerlegt werden. Das Chlorhydrat, $C_{10}H_9NO_2 \cdot HCl$, liess sich annähernd rein gewinnen, indem man die aus der Lösung in warmer, rauchender Salzsäure abgeschiedenen Krystalle absog und über Kalk und Schwefelsäure trocknete:

0.1857 g Sbst.: 0.1190 g AgCl.

$C_{10}H_9NO_2 \cdot HCl$. Ber. Cl 16.74. Gef. Cl 15.85.

1. Methyloxyisocarbostryl und Jodmethyl.

Zur Methylierung kocht man 1.2 g Methyloxyisocarbostryl (krystallwasserhaltiges) mit 10 ccm normal-methylalkoholischem Kali unter Zusatz von 2.5 ccm Jodmethyl eine Stunde lang, wobei die anfangs gelbe Lösung hellgrün und neutral wird. Auf dem Wasserbade verdunstet, hinterlässt sie eine Krystallkruste; nach dem Auswaschen mit Wasser aus wenig warmem Alkohol umkrystallisiert, liefert diese glasglänzende spitze Nadeln, welche gegen 193° erweichen unter langsamer Röthung, bei 195° zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen und sich nicht in Alkali lösen. Sie besitzen die Formel $C_{10}H_9ON(OCH_3)$. Dieselbe Substanz wird auf gleichem Wege aus dem entwässerten Methyloxyisocarbostryl erhalten.

0.1848 g Sbst.: 0.4725 g CO_2 , 0.0999 g H_2O . — 0.1630 g Sbst.: 10.9 ccm N (14.5° , 760 mm). — 0.2070 g Sbst.: 14.3 ccm N (16.5° , 760 mm).

$C_{11}H_{11}NO_2$. Ber. C 69.84, H 5.82, N 7.40.

Gef. » 69.73, » 6.01, » 7.85, 8.07.

Da das Isocarbostryl selber bei der Methylierung mit Kali und Jodmethyl den *N*-Methyläther, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH:CH \\ CO.N.CH_3 \end{array} \right\rangle$ ¹⁾, liefert, so wurde zur Ermittlung, ob das neu eingetretene Methyl am Sauerstoff oder am Stickstoff haften, die Verbindung mit Jodwasserstoff gekocht; dabei spaltete sich unter Rückbildung des Methyloxyisocarbostryls Jodmethyl ab; somit liegt eine Methoxyverbindung vor und zwar:

3.4-Methylmethoxyisocarbostryl, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \text{-----} NH \\ C(OCH_3) : C \cdot CH_3 \end{array} \right\rangle$

Träfe die Formel $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(OCH_3) : N \\ C(OH) : C \cdot CH_3 \end{array} \right\rangle$ zu, so sollte die Substanz alkalilöslich sein.

¹⁾ A. Fernau, Wien. Monatsh. 14, 64.

2. Methyloxyisocarbostyryl und Jodwasserstoff.

Werden 2 g Methyloxyisocarbostyryl mit 0.8 g rothem Phosphor und 15 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° etwa 3 Stunden auf 180° erhitzt, so entsteht eine klare Lösung, welche beim völligen Erkalten farblose Krystalle absetzt. Aus Wasser, Alkohol und schliesslich Benzol umkrystallisirt, stellt das Product ein farbloses Krystallpulver vom Schmp. 210—211° dar; es erwies sich hiernach, sowie durch die Analyse:

0.2190 g Sbst.: 16.3 ccm (12°, 748 mm).

$C_{10}H_9NO$. Ber. N 8.80. Gef. N 8.72,

als 3-Methylisocarbostyryl, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO.NH} \\ \text{CH:C.CH}_3 \end{matrix}$ ¹⁾, und konnte demnach, wie erwartet, durch Kochen mit Phosphoroxchlorid leicht in das bei 280—281° siedende 1.3-Chlormethylisochinolin²⁾ übergeführt werden.

3. Methyloxyisocarbostyryl und Phosphoroxchlorid.

9 g des durch Kochen mit Xylol (s. oben) entwässerten Methyloxyisocarbostyryls wurden mit 45 ccm Phosphoroxchlorid 6 Stunden im Rohr auf 150—160° erhitzt. Die schwärzlich-braune Flüssigkeit giesst man auf Eisstücke und bläst, nachdem sich das Chlorid zersetzt hat, solange Wasserdampf hindurch, als noch im Kühler resp. Destillat farblose, krystallinische Flocken (A) erscheinen. Die im Destillirkolben verbliebene, von dunklem Harz abgegossene, gelbe Lösung wird nun auf dem Wasserbade etwas eingeengt, dann mit Wasser versetzt und mit Ammoniak schwach übersättigt, worauf sich ein bräunliches Harz abscheidet, das beim kurzen Kochen in der Mutterlauge krystallinisch erstarrt. Aus siedendem Benzol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, stellt der Körper ein farbloses Pulver dar, das aus rhombischen und sechseitigen Blättchen (ca. 5.5 g) besteht und bei 163° unter Dunkelfärbung schmilzt. Es ist

3.4.1-Methyloxychlorisochinolin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CCl} \quad \text{N} \\ \text{C(OH):C.CH}_3 \end{matrix}$

0.2040 g Sbst.: 0.1520 g AgCl. — 0.1858 g Sbst.: 0.4248 g CO_2 , 0.0736 g H_2O .

$C_{10}H_8NClO$. Ber. Cl 18.35, C 62.01, H 4.13.

Gef. » 18.43, » 62.35, » 4.40.

Die Base löst sich in Säuren und fixen Alkalien auf.

Sie lässt sich leicht methyliren. Zu dem Ende kocht man sie (1.9 g) mit 8 ccm 1.4-fach normalem methylalkoholischem Natriummethylat und 1.5 ccm Jodmethyl 1 Stunde lang am Rückflusskühler,

¹⁾ S. Gabriel und A. Neumann, diese Berichte 25, 3566, 3569.

²⁾ loc. cit. 3569.

dampft die neutrale Flüssigkeit ein und bläst Wasserdampf durch den Rückstand, wobei mit dem Dampf ein schnell erstarrendes, farbloses Oel übergeht. Das Product (1.25 g) bildet eine klingend harte Krystallmasse, schmilzt bei 49°, siedet bei 302—304° unter 754 mm Druck, löst sich leicht in den üblichen Mitteln und schießt aus wenig Holzgeist in verfilzten Nadelchen an, welche beim Erwärmen fruchtartig riechen. Das so gewonnene

3.4.1-Methylmethoxychlorisochinolin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CCl} \cdots \cdots \text{N} \\ \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$,

0.1898 g Subst.: 0.1304 g AgCl.

$C_{11}H_{10}NClO$. Ber. Cl 17.10. Gef. Cl 17.00,

löst sich in ca. 15-procentiger Salzsäure, fällt daraus durch Wasser wieder aus und giebt in der stark sauren Lösung ein schönes Platinsalz.

Um zu einer chlorfreien Base zu gelangen, erhitzen wir 1.3 g Methyloxychlorisochinolin (Schmp. 163°) mit 0.5 g rothem Phosphor und 10 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) 3 Stunden lang im Rohr auf 200°. Das Product war eine hellgelbe Flüssigkeit und ein braunes Oel (Perjodid), welches beim Erwärmen mit wässriger Schwefligsäure sich klar löste. Das Ganze ward nun mit Alkali übersättigt und die entstandene Emulsion mit Dampf abgeblasen. Das Destillat reagirte stark alkalisch, roch nach Methylisochinolin und enthielt Oeltropfen, welche beim Vermehren des Destillates ebenfalls in Lösung gingen. Letztere ward mit Salzsäure angesäuert und eingedampft; die hinterbleibende krystallinische Kruste gab mit festen Kali als farbloses Oel,

Tetrahydro-3-methylisochinolin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$.

0.1522 g Subst.: 0.4526 g CO_2 , 0.1211 g H_2O . — 0.2090 g Subst.: 16.8 ccm N (13°, 765 mm).

$C_{10}H_{13}N$. Ber. C 81.63, H 8.84, N 9.52.

Gef. » 81.10, » 8.84, » 9.59.

Die Base riecht stark nach Methylisochinolin, siedet bei 236—237° unter 751 mm Druck und löst sich nicht unerheblich in Wasser, dem sie alkalische Reaction ertheilt; in salzsaurer Lösung giebt sie mit Chlorplatin ein gelbliches Krystallpulver, mit Chlorgold gelbe Oeltropfen und mit Natriumnitrit eine Emulsion des Nitrosamins, $C_{10}H_{12}N \cdot \text{NO}$, welches sich bald zu Nadelchen verdichtet und aus warmem verdünntem Alkohol in farblosen, flachen, zugespitzten Spiessen vom Schmp. 77—78° anschießt.

$C_{10}H_{12}N_2O$. Ber. N 15.90. Gef. N 15.88.

Bei der Darstellung des Methylchloroxyisochinolins vom Schmp. 163° tritt, wie oben angegeben worden ist, ein flüchtiges, mit (A) bezeichnetes Nebenproduct auf. Seine Menge ist nur sehr gering, sodass

es mehrerer Darstellungen bedurfte, um das für die Analyse nötige Material zu gewinnen. Der Körper siedet zwischen 300—312° bei 766 mm Druck, erstarrt zu einer harten, farblosen, krystallinischen Masse und schmilzt bei 95—95.5°; er ist nach der Analyse:

0.1954 g Sbst.: 0.4068 g CO₂, 0.0633 g H₂O. — 0.2005 g Sbst.: 0.2686 g AgCl.

C₁₀H₇Cl₂N. Ber. C 56.60, H 3.30, Cl 33.49.
Gef. » 56.78, » 3.59, » 33.14.

3.1.4-Methyldichlorisochinolin, C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CCl:N} \\ \text{CCl:C} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$.

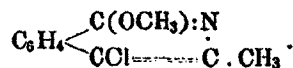
Unsere Versuche, die Ausbeute an dieser Verbindung, die nur etwa 0.2—0.3 g aus 5 g Methoxyisocarbostyryl betrug, dadurch zu steigern, dass wir Letzteres mit Phosphoroychlorid auf höhere Temperatur als 160° unter gleichzeitiger Zugabe von Phosphorpentachlorid — und event. mit diesem ausschliesslich — erhitzen, oder dass wir Methyldichlorisochinolin (Schmp. 163°) mit Phosphorpentachlorid digerirten, führten nicht zum Ziele.

Unser Material reichte aber noch zu zwei Versuchen aus:

1. *Jodwasserstoffsäure* (rauchende) reducirte durch etwa 4-stündige Einwirkung bei ca. 240° die Dichlorbase zu dem 3-Methylisochinolin, welches durch seinen Schmelzpunkt (65—66.5° statt 68°) und seinen charakteristischen anhaftenden Chinolingeruch erkannt wurde. Die nämliche Base bildet sich übrigens, aber in geringer Ausbeute, wenn man das Methoxyisocarbostyryl (s. oben) mit Zinkstaub destillirt.

2. *Natriummethylat* wirkt auf die 1,4-Dichlorbase mit Leichtigkeit ein, wobei eines der Chloratome durch 1 Methoxyl ersetzt wird: man braucht die Componenten in holzgeistiger Lösung nur $\frac{3}{4}$ Std. im Rohr auf 100° zu erhitzen, so scheidet sich Kochsalz ab und geseht die Lösung beim Erkalten zu einem farblosen Krystallfilz. Die neue Substanz ist leicht flüchtig mit Dampf, schießt aus Holzgeist in feinen Nadeln vom Schmp. 57—58° an und löst sich in 15-procentiger Salzsäure, aus der sie durch Wasser gefällt wird. Sie besteht aus

3.1.4-Methylmethoxychlorisochinolin,

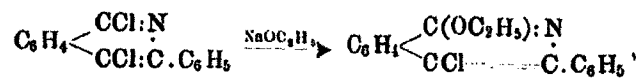


0.1870 g Sbst.: 0.1325 g AgCl.

C₁₁H₁₀NOCl. Ber. Cl 17.11. Gef. Cl 17.53.

Dass die Methoxylgruppe in Stellung 1 (nicht 4) obiger Formel entsprechend eingetreten ist, lässt sich schliessen aus der grösseren

Beweglichkeit, die das in dieser Stellung befindliche Halogen auszeichnet; beispielsweise wird das ganz analog gebaute Phenylchlorisochinolin im Sinne der Zeichen:



umgesetzt¹⁾.

Wäre das Methoxyl nicht in 1, sondern in 4 getreten, so müsste das Product identisch sein mit der weiter oben beschriebenen Methoxybase; Letztere schmilzt aber fast 10° niedriger (49°); und so stützen sich die den beiden Isomeren ertheilten Formeln gegenseitig:



III. α -Phtalimido-*n*-buttersäureester und Natriummethylat.

Die *Darstellung* des genannten Esters bewirkt man in der Weise, dass man ein Gemenge von 19 g α -Brombuttersäureester und 18 g Phtalimidkalium 2 Stunden lang unter zeitweiligem Umrühren im Oelbade auf 150—160° erhitzt. Durch das entstandene syrupöse Product wird zur Verjagung des unveränderten Esters Wasserdampf geleitet; im Kolben verbleibt neben Wasser ein dickes Oel und Krystalle von Phtalimid; zur Entfernung des Letzteren schüttelt man das Ganze nach dem völligen Erkalten mit verdünnter Natronlauge durch und extrahirt dann die Oelschicht mit Aether. Beim Verdunsten hinterlässt sie den

α -Phtalimidobuttersäureester, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, als zähe Flüssigkeit, welche bei 333—337° destillirt und in der Winterkälte allmählich zu einer schon bei Handwärme schmelzenden Krystallmasse erstarrt.

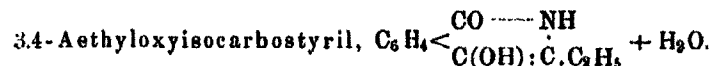
0.2296 g Sbst.: 11.4 ccm N (14°, 758 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_4$. Ber. N 5.36. Gef. N 5.85.

Zur Umlagerung wurde der Ester (3.3 g) in 5 ccm Holzgeist mit 0.6 g Natrium in 20 ccm Holzgeist im Rohr ca. 3 Stunden auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct ist, so lange es heiss, braun und dünnflüssig und gelatinirt beim Erkalten. Mit Wasser vermischt, bildet es eine grünlichgelbe Lösung, die nach Zusatz von Salmiaklösung zu einem Brei langer, glasglänzender Nadeln geseht. Zur Analyse wurden sie im Vacuum getrocknet, da sie bei 100° sich in eine

¹⁾ Gabriel, diese Berichte 19, 2357.

braune, zähe Masse verwandeln. Sie bestehen, wie sich nach den Beobachtungen am Phtalimidopropionester erwarten liess, aus



0.1997 g Sbst.: 0.4690 g CO₂, 0.1182 g H₂O. — 0.1682 g Sbst.: 0.8968 g CO₂, 0.1034 g H₂O. — 0.1702 g Sbst.: 0.3975 g CO₂, 0.0965 g H₂O. — 0.2083 g Sbst.: 11.1 ccm N (15°, 749 mm). — 0.1491 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 747 mm).

C₁₁H₁₃NO₂. Ber. C 63.77, H 6.28, N 6.76.
Gef. » 64.00, 64.28, 63.69, » 6.58, 6.88, 6.30, » 6.17, 7.49.

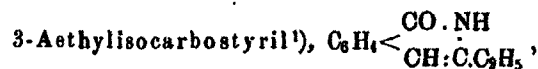
Die Substanz löst sich in viel kochendem Wasser und wird leicht von fixem Alkali aufgenommen. Ihre Lösung in heisser, ca. 15-procentiger Salzsäure giebt, mit rauchender Salzsäure vermischt, einen Anschluss glasglänzender Nadeln, die sich nach dem Trocknen über Kalk als das entsprechende Chlorhydrat, C₁₁H₁₁NO₂ · HCl, erwiesen.

0.1799 g Sbst.: 0.1111 AgCl. — 0.1976 g Sbst.: 10.9 ccm N (17°, 745 mm).

C₁₁H₁₃NO₂Cl. Ber. Cl 15.74, N 6.38.
Gef. » 15.28, » 6.30.

Das Salz wird durch Wasser in seine Componenten zerlegt.

Die vorher gegebene Constitutionsformel wird erwiesen durch die Beobachtung, dass der Körper (2 g) durch zweistündiges Erhitzen mit 0.5 g rothem Phosphor und 10 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) auf 200°



vom Schmp. 140° lieferte, welches sich identificiren liess durch Ueberführung in 1.3 g Chloräthylisochinolin, dessen Pikrat den richtigen Schmelzpunkt 113–114° aufwies.

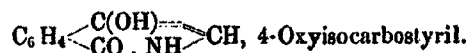
¹⁾ F. Damerow, diese Berichte 27, 2285.

161. S. Gabriel und J. Colman: Ueber 4-Oxyisocarbostyryl.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

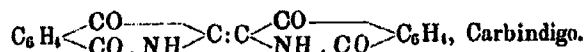
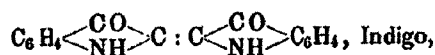
(Eingegangen am 27. März.)

Das in der vorangehenden Untersuchung beschriebene 4-Oxyisocarbostyryl besitzt hinsichtlich seiner Constitution eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Indoxyl:



Die Analogie zwischen beiden Körpern tritt aber auch in ihrem Verhalten zu Tage.

Wie nämlich das farblose Indoxyl in alkalischer Lösung schon durch den Luftsauerstoff sich unter Austritt von zwei Atomen Wasserstoff zu Indigo oxydirt, so bildet sich aus dem ebenfalls farblosen Oxyisocarbostyryl, $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2$, in alkalischer Lösung durch spontane Oxydation ein intensiv gefärbter und zwar zinnoberrother Körper $(\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_2)_2$, in welchem anscheinend eine dem Indigo ähnliche Verbindung vorliegt, die wir deshalb Carbindigo nennen wollen:



Dass diese neue Verbindung, $(\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_2)_2$, jedenfalls unter Verdoppelung des Moleküls entstanden ist, folgt nicht nur aus ihrem sehr hohen Schmelzpunkt, sondern auch aus der Beobachtung, dass die Leukoverbindung des gefärbten Körpers, die allerdings nicht farblos, sondern gelb ist, der Formel $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_2)_2$ entspricht, sodass also auf C_9 nicht zwei, sondern nur ein H fixirt worden ist.

Wir beschreiben im Folgenden die Darstellung des rothen Körpers und einige seiner Umsetzungen.

Die Oxydation des 4-Oxyisocarbostyryls

vollzieht sich spontan in alkalischer Lösung. Die anfangs citronengelbe Lösung überzieht sich von der Oberfläche her mit braunrothen Häuten, die sich beim Durchrühren besonders in der Wärme vermehren, und deren Bildung sich beschleunigen lässt, wenn man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade unter Umrühren eindampft. Allmählich wird die braune Abscheidung rein zinnoberroth, indem die braune Kaliumverbindung durch die Kohlensäure der Luft nach und nach

zerlegt wird; durch Zusatz von frischem Kali schlägt die Rothfärbung wieder in Braun um, während die umgekehrte Farbwan- dung durch Zusatz einer Mineralsäure oder Essigsäure zu beobachten ist. Der rothe Körper stellt ein sehr fein vertheiltes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver dar.

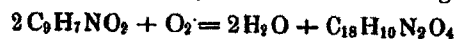
Dieselbe Substanz lässt sich schneller und in derberen Kryställchen, die besser filtrirt werden können, gewinnen, wenn man die Oxydation in saurer Lösung und zwar wie folgt vornimmt:

2 g Oxyisocarbostyryl werden in 100 ccm 20-procentiger, heisser Salzsäure gelöst und ganz allmählich mit 5 g krystallisirtem Eisenchlorid in 50 ccm 20-procentiger, heisser Salzsäure versetzt; das Gemisch erfüllt sich schnell mit rothen Krystallnadelchen und erhält das Ansehen geronnenen Blutes. Die Krystalle werden noch heiss abgesogen und mit heissem Wasser gewaschen.

Das Product löst sich nicht in den üblichen Lösungsmitteln, selbst nicht in siedendem Eisessig; beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge liefert es eine orangerothe Lösung, aus der es durch Salmiak in braunvioletten Flocken wieder ausfällt. Der zur Analyse bestimmte Antheil wurde in etwa 100 Theilen siedendem Nitrobenzol gelöst und schied sich daraus beim Erkalten in rubinrothen, flachen Nadeln ab; sie schmelzen erst bei sehr hoher Temperatur (über 400°) und sublimiren partiell schon vor dem Schmelzen in glitzernden, rothen Blättchen. Den Analysen zu Folge hat der Körper (Carbindigo) die Formel



ist also aus dem Oxyisocarbostyryl nach der Gleichung



hervorgegangen.

0.1995 g Sbst.: 0.4689 g CO₂, 0.0587 g H₂O. — 0.2017 g Sbst.: 0.4975 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — 0.1600 g Sbst.: 12 ccm N (10°, 763 mm).

C₉H₇NO₂. Ber. C 67.92, H 3.15, N 8.80.
Gef. » 67.48, 67.27, » 3.44, 3.46, » 9.04.

Reduction des Carbindigos.

Die wie vorstehend bereitete, rothe Substanz wird nach sorgfältigem Auswaschen und Absaugen noch feucht in etwa 200 ccm Alkohol vertheilt und die heisse Aufschlammung mit alkoholischem Schwefelammonium versetzt; dabei geht, wenn man schnell und tüchtig umschüttelt, der Körper mit gelber Farbe in Lösung, doch scheidet sich sehr schnell ein citronengelbes, feines Krystallpulver ab; da sich dasselbe an der Luft bei Gegenwart von Ammoniak unter Rückbildung des Ausgangsmaterials sofort röthet, so wird es in einer Wasserstoffatmosphäre abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und bei

100° getrocknet. Nunmehr ist es luftbeständig. Die Substanz liess sich aus keinem der angewandten Mittel umkrystallisiren und wurde daher direct der Analyse unterworfen. Die erhaltenen Werthe zeigen aber deutlich, dass die Substanz nach der Gleichung



entstanden ist:

0.1839 g Sbst.: 0.4891 g CO_2 , 0.0688 g H_2O . — 0.1775 g Sbst.: 0.4288 g CO_2 , 0.0629 g H_2O . — 0.1870 g Sbst.: 0.4478 g CO_2 , 0.0709 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 67.08, H 4.34.

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. » 67.50, » 3.75.

Gef. » 65.95¹⁾, 65.95¹⁾, 66.66²⁾, » 4.21¹⁾, 3.99¹⁾, 4.80²⁾.

Oxydation des Carbindigos.

Man trägt 2 g der rothen Substanz in 10 ccm rother, rauchender Salpetersäure allmählich unter Umrühren ein, wobei eine rothe Lösung entsteht, die sich nach kurzer Zeit gelb färbt. Alsdann werden Eisstückchen eingeworfen, so lange sich ein schwach gelbliches, krystallisiertes Pulver abscheidet. Letzteres wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und in etwa 160 ccm siedendem Wasser gelöst, aus dem es beim Erkalten in gelblichen, beiderseits zugespitzten Nadelchen (2.8 g) anschiesst. Die Verbindung sinter von etwa 198° an und ist bei 220° unter starkem Aufschäumen geschmolzen.

Der Analyse zu Folge hat sie die Formel $\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_3$.

0.1710 g Sbst.: 0.3871 g CO_2 , 0.0493 g H_2O . — 0.1728 g Sbst.: 11.9 ccm N (10°, 752 mm).

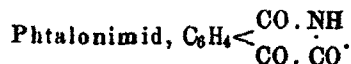
$\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_3$. Ber. C 61.71, H 2.86, N 8.00.

Gef. » 61.73, » 3.20, » 8.18.

Der Körper $\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_3$ ist mithin aus der rothen Substanz gemäss der Gleichung:



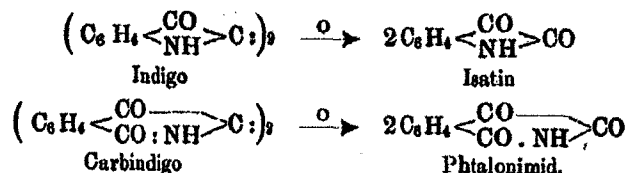
entstanden; dass er im Molekül nicht mehr 18, sondern nur 9 Kohlenstoffatome enthält, folgt aus seiner leichten Ueberführbarkeit in Phtalonsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$; es ist also das



Die Bildung dieses Imids aus dem Carbindigo ist durchaus analog dem Uebergang von Indigo in Isatin, der sich bekanntlich ebenfalls durch Salpetersäure bewerkstelligen lässt:

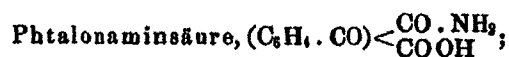
¹⁾ Berechnet nach Abzug von 0.76 pCt. Schwefel und 0.50 pCt. Asche (Fe_2O_3).

²⁾ Berechnet nach Abzug von 0.59 pCt. Schwefel und 1.44 pCt. Asche (Fe_2O_3).



Das Phtalonimid löst sich sehr leicht in fixem Alkali auf; fügt man zu dieser Lösung einen geringen Ueberschuss von Salzsäure, so fällt, wenn die Flüssigkeit nicht zu stark verdünnt ist, beim Reiben mit einem Glasstabe ein farbloses Krystallpulver (A) aus. Hat man einen grossen Ueberschuss von Salzsäure angewandt, so ist die Fällung (A) viel geringer. Das saure Filtrat von (A) liefert beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen Rückstand, der, neben Chloralkali und Salmiak, einen mit Aether extrahirbaren Syrup enthält. Letzterer ist stark sauer, krystallisirt nur sehr allmählich und besteht, wie seine Ueberführbarkeit in das von R. Henriques¹⁾ beschriebene Phenylhydrazon $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ vom Schmp. 214° [unter Schäumen] erwies, aus Phtalonsäure.

Ausser dieser Säure, die in üblicher Weise aus dem Imid durch Aufnahme von 2 Mol.-Gew. Wasser unter Austritt von Ammoniak entstanden ist, bildet sich aus dem Imid durch Aufnahme von lediglich 1 Mol.-Gew. Wasser die entsprechende Aminsäure, d. h.



sie liegt in dem zuvor erwähnten Krystallpulver (A) vor. Löst man dies in einer geringen Menge warmen Wassers auf, so schießen beim Erkalten völlig wasserklare, derbe, kurze Prismen resp. Rhomboëder an, welche an der Luft völlig klar bleiben, bei 100° dagegen unter Abgabe von Krystallwasser völlig glanzlos werden. Letzteres beträgt $1\frac{1}{2}$ Moleküle:

4.3365 g Stbst. lufttrocken verloren bei 100° 0.5870 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 12.86. Gef. H_2O 13.54.

0.2032 g bei 100° getr. Stbst.: 0.4160 g CO_2 , 0.0681 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_4$. Ber. C 55.96, H 3.63.

Gef. » 55.83, » 3.72.

Die Phtalonaminsäure (wasserfrei) schmilzt bei $178\text{--}179^\circ$ unter starkem Aufschäumen.

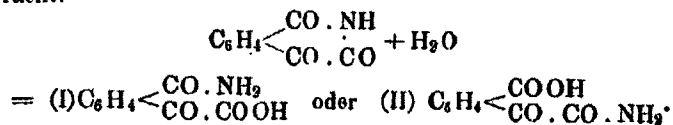
Ihr Silbersalz, $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_4\text{Ag}$, fällt aus der warmen Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat in flimmernden, langgestreckten flachen Nadeln aus:

¹⁾ Diese Berichte 21, 1610.

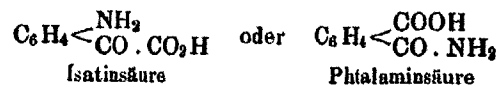
0.5152 g Subst.: 0.1847 g Ag.

$C_9H_6NO_4Ag$. Ber. Ag 36.00. Gef. Ag 35.85.

Für die vorliegende, aus dem Phtalonimid durch Aufnahme von Wasser entstandene Phtalonaminsäure kommen nun 2 Formeln in Betracht:



Um zwischen diesen Formeln zu entscheiden, wurde die Aminosäure der Hofmann'schen Reaction mit Alkalihypochlorit unterworfen; dabei war, je nachdem die Formel I oder II zutraf, die Bildung von



zu erwarten.

Zu dem Ende versetzten wir eine Lösung von 0.35 g Phtalonaminsäure in 2 ccm Normal-Natron mit 2 ccm Normal-Natriumhypochlorit; die farblose Mischung färbte sich auf dem Wasserbade bald gelb; nach 10 Minuten langem Erhitzen wurde sie mit Salzsäure übersättigt, wobei sie rothgelbe Farbe annahm, um beim Erkalten orangerothe Nadeln abzuscheiden. Letztere wurden durch den Schmelzpunkt (200°) und die Indopheninreaction als Isatin erkannt; demnach besitzt die vorliegende Aminosäure die Constitution I, d. h.



Sie ist von dem isomeren Product, das C. Graebe und F. Trümpy¹⁾ aus Phtalonsäure und Ammoniak bereitet haben und möglicherweise eine polymere Verbindung darstellt, durchaus verschieden.

¹⁾ Diese Berichte 31, 369.

Sitzung vom 9. April 1900.

Vorsitzender: Hr. J. F. Holtz.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass die Gesellschaft seit ihrer letzten Sitzung ein Mitglied verloren hat, welches ihr seit der Gründung angehört hat, Hrn. Geheimrath Prof. Dr.

ROBERT SCHNEIDER

in Berlin. Seiner wissenschaftlichen Thätigkeit verdankt namentlich die anorganische Chemie wichtige Beiträge.

Die Versammelten erheben sich zu Ehren des Verstorbenen von ihren Sitzen.

Der Vorsitzende begrüsst das der Sitzung beiwohnende auswärtige Mitglied, Hrn. Privatdocent Dr. W. Küster aus Tübingen.

Der Bibliothekar theilt mit, dass baulicher Verhältnisse wegen die Bibliothek in den Abendstunden zur Zeit nicht benutzt werden könne. Er sehe sich daher genöthigt, die Bibliotheks-Stunde am Montag Abends von 6—8 Uhr für die nächste Zeit aufzuheben. Dagegen sei die Bibliothek an den übrigen Wochentagen — wie bisher — Vormittags von 11—2 Uhr geöffnet.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Greiss, M.,	}	Rostock;
Luther, F.,		
Mamlock,		
Wlokka, A.,		
Altenstädt, P.,		
Seyler, Dr. H.,		Greifswald;
Engler, Dr. A.,		Karlsruhe;
Mann, H.,		
Weiss, B.,	}	Erlangen;
Reichenburg, W.,		
Graf, G.,		
Spitta, A.,		
Schmidt, P.,		Fürth;

Perusset, St. Fons;
 Paix-Seaille, C., Paris;
 Oswald, Dr. A., Zürich;
 Wrewsky, Baron M., St. Petersburg;
 Behn, Dr. R., Freiburg;
 Delden, A. v., Delft;
 Claessen, Dr., Berlin.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Breyer, Dr. Theodor, Peoria, Ill., 105 Mainstr.	} (durch J. F. Holtz und R. Daum);
Shoemaker, H., Juneau, Alaska, The Am. Gold Min. Co.	
Hundthausen, Dr. J., Zürich	}
Hewitt, Dr. E. R., New York	
Frazer, J. C. W., Johns Hopkins Univ., Baltimore (durch I. Remsen und E. Renouf);	
Semmler, Prof. Dr. F. W., Greifswald	} (durch P. Jacobson und F. Sachs);
Diergart, Paul, Berlin N.W., Han- noverschestr. 13	
Wagner, Robert, Alt Thann i. E.	} (durch E. Nölting und E. Wild).
Kann, Dr. Albert, Drogisten-Acad., Braunschweig	

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Hrgbn. v.
 F. B. Ahrens. V. Band, 3.—5. Heft: O. Kröhnke. Die Reinigung
 des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke. Stuttgart 1900.
998. Panaotovic, Iwan P. Chemisches Hilfsbuch. Atomgewichte und
 deren Multipla, Umrechnungsfactoren und maassanalytische Constanten.
 Berlin 1900.

Der Vorsitzende:
 J. F. Holtz.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Mittheilungen.

162. J. A. Le Bel: Asymmetrischer Stickstoff.

(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung am 26. März von Hrn. P. Jacobson.)

In seiner ersten Abhandlung über den asymmetrischen Stickstoff (diese Berichte 32, 560) erwähnte Hr. Marckwald, dass er Pilz-Culturen an einem Chlorid des Isobutyläthylmethylpropylammoniums vorgenommen hätte, ohne, wie ich, eine Drehung beobachten zu können. Da der Verfasser sich die Aufgabe gestellt hatte, meine Culturversuche zu prüfen, so war er verpflichtet, bei der Bereitung der quaternären Ammoniumbase die Radicale in derselben Ordnung einzusetzen wie ich; statt dessen setzt er Propyl zuletzt ein, während ich mit Methyl geendet hatte; er nimmt also von vornherein an, dass die Ordnung keinen Einfluss haben kann. Nun ist aber hier das Gegentheil der Fall; denn ich habe zwei chemische Isomere α und β gehabt, während Hr. Marckwald nur β bekam. Der Schmelzpunkt seines Platindoppelsalzes 236° stimmt nämlich fast genau mit der Zahl 233° (uncorr.), die ich fand, als ich das weniger lösliche β -Platinsalz durch zwei Krystallisationen von α befreite. Uebrigens habe ich ein kleines Quantum von Marckwald's Ammoniumchlorid bereitet (also indem Propyl zuletzt eingefügt wurde), und die mikroskopische Untersuchung des Platindoppelsalzes bestätigte, dass es fast nur β -Isomeres enthielt.

Da nun die Cultur auf dem β -Chlorid weit schwieriger ist als auf α , so hat die abgeänderte Ordnung bei dem Misserfolg die Hauptrolle gespielt.

Die Schwierigkeiten, die ich selbst bei der Cultur empfunden habe, waren ebenfalls durch die Anwesenheit einer zu grossen Quantität des β -Chlorids verursacht; nun habe ich eine Methode angegeben, nach welcher man sicher Lösungen bekommt, die reich genug an α -Chlorid sind und sich leicht cultiviren lassen; endlich ist es mir auch gelungen, auf dem β -Chlorid selbst zu cultiviren, und dadurch ist die Frage erledigt. Da nun Hr. Marckwald behauptet, ich hätte seinen Angaben nichts entgegengestellt, so will ich folgende Charaktere nochmals angeben:

1. Die Doppelsalze von α sind löslicher als die von β .
2. Das α -Chlorid verzehrt sich viel leichter durch Pilze als β .
3. Nach Einwirkung von Penicillium bleibt von α der linksdrehende Antipode übrig und von β der rechtsdrehende.

4. Lässt man auf die Mischung von activem α - und β -Chlorid Salzsäure einwirken, so wird das α -Chlorid racemisirt, während das β -Chlorid seine Drehung nach rechts behält.

Da es sich um Isomerie handelte, konnte ich auch nur auf physikalische Eigenschaften den Schwerpunkt meiner Veröffentlichungen legen, und ich hielt es nicht für nothwendig zu beweisen, dass, wenn Methyljodid auf Isobutylpropyläthylamin reagirt, das Product der Reaction aus dem Jodid von Isobutylpropyläthylmethylammonium besteht; es sei jedoch erwähnt, dass ich die Platin- und Gold-Combinationen herstellte mit Bestimmung des Metallgehalts, und dass ich im Allgemeinen bei jeder Base das Platin im Doppelsalze bestimme, wobei ich nur solche mit weniger als 0.002 Abweichung von der Theorie für gut halte. Die Krystallform des Isobutylpropylamin-Platinchlorids, von welcher in Hr. Marckwald's zweiter Veröffentlichung die Rede ist, findet sich unter den anderen Platindoppelsalzen von secundären Aminen in der Zeitschrift für Krystallographie 1899, S. 64 beschrieben.

In seiner zweiten Abhandlung (diese Berichte 32, 3508) benachrichtigte Hr. Marckwald das Publicum, er habe von der Wiederholung meiner Versuche abgesehen, behauptet jedoch, dieselben seien nicht beweisend; ich kann diese Ansicht nicht gelten lassen und zwar aus folgenden Gründen:

1. Stammt die Drehung, die ich beobachtet habe, nicht von asymmetrischem Stickstoff, so muss sie unbedingt von einem asymmetrischen Kohlenstoff herkommen; ein solcher kann sich jedoch bei gesättigten Körpern nur durch theilweise Oxydation bilden. Es ist aber bekannt, dass Schimmelpilze und speciell *Penicillium glaucum*, das man so oft benutzt hat, das Molekül vollständig verzehren, niemals aber, wie es Bacterien öfters thun, intermediäre Oxydationsproducte herstellen.

2. Wenn durch theilweise Oxydation aus einem der Radicale, z. B. aus Isobutyl, ein asymmetrischer Kohlenstoff entstehen könnte, so müsste derselbe sich jedes Mal bilden, wenn man auf Basen cultivirt, welche dieses Radical Isobutyl enthalten; nun haben ich und Andere auf vielen Isobutylbasen cultivirt, und eine Drehung ist nur beobachtet worden, wenn Isobutyl von drei anderen, unter sich verschiedenen Radicalen begleitet war.

3. Die chemische Isomerie der Chloride α und β erhält sich in den Platindoppelsalzen und beide lassen sich vortrefflich mikroskopisch charakterisiren. Das α -Salz ist streng monosymmetrisch, also ohne Doppelbrechung, und giebt Riffe von blassen Krystallen mit Octaëderflächen, aber immer flach ausgebildet, mit Tendenz zur Abrundung der Kanten, oft auch quadratische und hexagonale Gitter. Das β -Platinchlorid giebt Octaëder, die sehr regelmässig aussehen, in

der That aber orthorhombisch sind, mit dem Axenverhältniss $a : b : c = 0,996 : 1 : 0,992$. Obgleich der Krystall beinahe monosymmetrisch ist, so kann man mit guten Nicol-Prismen die Doppelbrechung immer beobachten; die Octaëder bestehen nämlich aus drei verschiedenen Krystallen, und diese eigenthümliche Structur kennzeichnet das β -Isomere sehr scharf. Nun war es ganz leicht, zu constatiren, dass nach der Cultur kein neues Platindoppelchlorid erscheint; denn Gyps und andere Salze, die man zugesetzt hatte, unterscheiden sich durch ihre Farbe und ihre üblichen Facies. Die Genauigkeit der mikroskopischen Prüfung ist nach Einwirkung von Quecksilberchlorid auf obige α - und β -Chloride ersichtlich, denn obgleich der Platingehalt noch ganz der theoretische bleibt, unterscheidet man in der letzten Mutterlauge lange, doppelbrechende Nadeln, welche wahrscheinlich von einem Oxydationsproduct herkommen; die Anwesenheit dieses Körpers bemerkte ich zuerst dadurch, dass die Cultur ganz unmöglich geworden war.

4. Schon im Jahre 1891 (Compt. rend. 112, 724) gab ich an, dass, wenn man aus activem Chlorid das Oxyd bereitet (ohne Erwärmung durch Silberoxyd) oder wenn man die Doppelsalze mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid herstellt, die Drehung schwindet; käme dieselbe von einem asymmetrischen Kohlenstoff, so würde sie gewiss nicht bei so sanften Reactionen zu Grunde gehen, denn unter den vielen Reactionen über asymmetrische Kohlenstoffe hat man solches Verschwinden niemals beobachtet.

Schluss. Ich glaube daraus schliessen zu dürfen, dass man die Culturmethode nicht verwerfen soll; denn es ist nicht immer möglich, krystallinische Verbindungen mit optisch activen Stoffen herzustellen. Die Praxis der Cultur ist im Allgemeinen sehr leicht; da jedoch, wie beim β -Chlorid, bedeutende Schwierigkeiten entstehen können, so will ich über die Culturmethoden einige Vorschriften mittheilen. Zuerst muss der Procentgehalt, bei welchem der Pilz am besten wächst, bestimmt werden; nun geschieht es öfters, dass der Pilz ein ziemlich bedeutendes und anscheinend gesundes Mycelium ausbildet, ohne die Substanz, die man in optische Antipoden zu trennen sucht, anzugreifen; man hüte sich, daraus zu schliessen, der Körper sei nicht asymmetrisch! Ist die Substanz absolut rein, so bleibt die Verdünnung, bei welcher man cultiviren kann, beständig, aber die geringsten Spuren von Empyreumen oder aldehydartigen Körpern, die man garnicht mehr nachweisen kann, genügen, um die Cultur zu stören. Die Verdünnung muss nun vergrössert werden, und man wird oft später beobachten, dass, wenn die Gifte beseitigt sind, die Cultur bei ungemein grösserer Concentration gelingt. Man muss also bei der Gewinnung der Substanz Manipulationen vermeiden, bei welchen Oxydation oder Production von Giften stattfindet; $PbCl_2$ schadet nicht, Chlorsilber ist nur mit Vorsicht und während kurzer Zeit zu verwenden, Queck-

silberchlorid muss ganz ausgeschlossen werden. Man halte die Lösung mit Salzsäure sauer, jedoch nur soviel, dass blaues Lakmus sichtbar sich röthet, und benutze als Aussaat Sporen von *Penicillium glaucum*, das man in demselben Raum auf reinen Fruchtsäften cultivirt. Eine Temperatur von 15—20° ist vortheilhaft, weil Parasiten bei grösserer Wärme sich leichter entwickeln. Von Sterilisiren durch die Wärme und Cultiviren in geschlossenem Raum liess ich ab, weil man die Substanz beständig untersuchen und bearbeiten muss, und weil ich mehrmals während der Cultur beobachtete, dass die Luft neue Sporen gebracht hatte, die besser wuchsen als der schon entwickelte Pilz.

Wird der Pilz grau und geht die Cultur zu Grunde, wie es bei Marckwald und bei mir nur zu oft geschehen, so lasse man von dem Unternehmen nicht ab, denn die Ursache ist meist eine Krankheit des Pilzes, welche von parasitischen Bacterien herkommt (de Seynes). Das *Penicillium* lebt dann nur noch von dem zugegebenen Liebigextract und ist nicht mehr fähig, eine Trennung zu bewirken. H. Tanret, dem Aehnliches begegnete, setzte Silberblättchen in die Flüssigkeit; ich fand in der That dadurch eine gewisse Verbesserung und bemerkte, dass sich das Silbersalz vorzugsweise auf den Bacterien ansetzt, ebenso wie Methylenblau. Ich liess jedoch wieder vom Silberzusatz ab, und sobald die grau gewordene Cultur nicht mehr wachsen wollte, filtrirte ich mit Thierkohle und dann mit zerriebenem Thon. Dadurch wird es möglich, nach Zusatz von etwas Liebigextract von Neuem zu cultiviren. Drei bis vier Versuche waren nothwendig, um schliesslich beim β -Chlorid grüne Culturen und Drehung zu bekommen. Auch mit Isobutylpropyläthylamyl- und mit Aethylpropylamylmethylammonium-Chloriden wurden dieselben Schwierigkeiten dadurch glücklich überwunden. Wenn man einmal weiss, wie die Substanz der verdorbenen Culturen wieder brauchbar gemacht werden kann, so wird man allerdings etwas langsam, aber nicht mit zu grosser Arbeit das Ziel erreichen.

163. Ossian Aschan: Ueber Camphan.

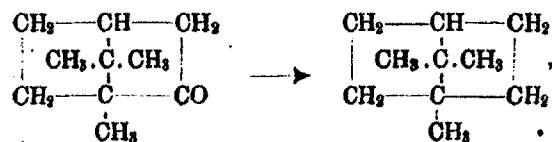
(Eingegangen am 5. April.)

Eine im letzten Hefte dieser Zeitschrift publicirte¹⁾ Arbeit von F. W. Semmler über Borneol und Isoborneol berührt in einigen Punkten ein von mir in der letzten Zeit bearbeitetes Gebiet, weshalb ich mir erlaube, folgende vorläufige Mittheilung zu machen.

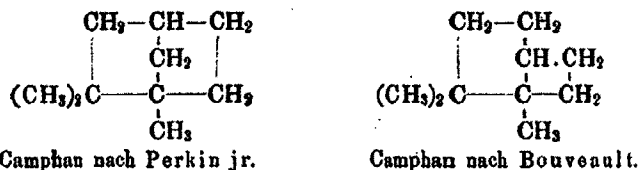
¹⁾ Diese Berichte 33, 774.

In einer vor einigen Jahren publicirten grösseren Arbeit¹⁾, betitelt: »Structur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe«, habe ich den Versuch gemacht, unter Anwendung von Erwägungen stereochemischer Art der viel umstrittenen Frage über die Constitution des Camphers näher zu treten. Diese Arbeit behandelte hauptsächlich die Raumverhältnisse der Camphersäure. Schon zu dieser Zeit war ich mit dem Gedanken beschäftigt, auf folgendem Wege eine gewisse Entscheidung betreffs der Formel des Camphers herbeizuführen.

Wenn man von dem activen Campher oder Ketocamphan, $C_{10}H_{16}O$, unter Ersetzung des Ketonsauerstoffs durch zwei Wasserstoffatome zu dem entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{18}$, übergeht, so wird sich diese Verbindung entweder activ oder inactiv zeigen, je nachdem der molekulare Bau derselben unsymmetrisch oder symmetrisch ist; es ist hierbei selbstverständlich, dass bei dieser Umwandlung nur solche Reactionen in Betracht kommen, bei denen sterische Umlagerungen ausgeschlossen sind. Wenn dieser Gedanke experimentell ausführbar wäre, würde er uns ein Mittel in die Hand geben, zwischen einigen wichtigeren, neueren Campherformeln die Wahl zu treffen. Während z. B. die von Bredt²⁾ vorgeschlagene, viel benutzte Formel zu einem symmetrischen Camphan (Hydrocamphan) führt, welches folglich inactiv sein muss:



würden einige andere, wie die chemisch wenigstens ebenso gut begründete Formel von Perkin jr.³⁾, oder die von einigen französischen Forschern bevorzugte neuere Campherformel von Bouveault⁴⁾ die Bildung eines activen Camphans voraussetzen:



Zur experimentellen Behandlung der Frage bin ich aus äusseren Gründen erst in der letzten Zeit gekommen. Dabei hat es sich herausgestellt, dass es nicht gelingt, vom Borneol ausgehend, über die

¹⁾ Acta Societatis Scient. Fenn., Tom. XXI, No. 5, S. 1-227 (1895).

²⁾ Diese Berichte 26, 3047.

³⁾ Chem. Centralbl. 1899, I, 111.

⁴⁾ Ibid. 1897, II, 855.

daraus darstellbaren Bornylhalogenverbindungen zu dem entsprechenden Camphan zu gelangen, weil jene so äusserst leicht in Camphen und Halogenwasserstoff zerlegt werden. Erst nach dem Erscheinen der letzten wichtigen Arbeit von Wagner und Brickner¹⁾ über die Halogenwasserstoffverbindungen des Pinens, welche sich als die wahren Haloäther des Borneols herausgestellt haben, sind meine Versuche ihrem Endziel einen guten Schritt näher geführt worden.

Bevor ich zur Erörterung derselben übergehe, möchte ich bemerken, was Semmler nicht erwähnt, dass ähnliche Versuche zur Darstellung von hydrirten Camphenen resp. Pinenen²⁾ schon mehrmals gemacht worden sind. Nachdem Letts³⁾ und Montgolfier⁴⁾ solche Reductionsproducte des Pinhydrochlorids unter den Händen gehabt haben, gelang es Kachler und Spitzer⁵⁾ durch Einwirkung von Natrium auf eine kochende Benzollösung von Bornylchlorid, unter gleichzeitiger Bildung von Camphen, einen hydrirten Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{18}$ darzustellen, dessen Schmelzpunkt zu 152° angegeben wird; er siedete bei $157-158^{\circ}$ und zeigte sich optisch inactiv. Ferner hat v. Rosenberg⁶⁾ ähnliche Versuche mit β -Pinhydrochlorid und α -Bornylchlorid ausgeführt und dabei durch Anwendung von Natrium und Alkohol eine inactive Verbindung $C_{10}H_{18}$ erhalten, welche bei 155° schmilzt und bei 159° siedet, also offenbar mit dem Kohlenwasserstoff von Kachler und Spitzer identisch ist. Denselben hat nun auch Semmler (l. c.) nach derselben Methode unlängst erhalten; dieser Forscher giebt für den Kohlenwasserstoff den Schmelzpunkt ca. 155° und den Siedepunkt ca. $160-162^{\circ}$ an.

Für meine Zwecke waren die obigen Methoden nicht anwendbar, weil bei ihrer Anwendung einerseits die Möglichkeit einer Umlagerung nicht ausgeschlossen war, und man sich andererseits wohl denken könnte, dass sich etwa zuerst, wie bei den Versuchen von Kachler und Spitzer, Camphen bilden würde, welches dann einer weiteren Hydrirung unterliegen könnte. Ich ging von dem Pinhydrojodid von Wagner und Brickner aus, welches ich mir aus reinem, bei

¹⁾ Diese Berichte 32, 2302.

²⁾ Aus der citirten Arbeit von Wagner und Brickner folgt ohne Weiteres, dass das Reductionsproduct des aus Pinen erhältlichen, wahren Bornylhaloäthers das wahre Camphan darstellt. Es empfiehlt sich, letztere Bezeichnung für den so erhaltenen Kohlenwasserstoff zu benutzen, nicht die bisher üblichen Namen Hydrocamphen und Dihydrocamphen, da es meiner Ansicht nach nicht sicher feststeht, dass Camphan denselben Kern enthält wie Campher.

³⁾ Diese Berichte 13, 793.

⁴⁾ Compt. rend. 87, 840.

⁵⁾ Diese Berichte 13, 615, 2286.

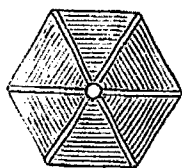
⁶⁾ Richter-Anschütz, Organische Chemie, 7. Aufl. (1896), Bd. II, S. 319.

155.5—156.5° siedendem *d*-Pinen aus amerikanischem Terpentinöl genau nach der Angabe der genannten Forscher darstellte. Das unter vermindertem Druck dargestellte, ölige, in einer Kältemischung leicht erstarrende Product zeigte den richtigen Jodgehalt und den richtigen Verflüssigungspunkt von -3° , aber merkwürdiger Weise den relativ viel höheren Siedepunkt von 162—164° bei 26 mm Druck, während Wagner und Brickner den Siedepunkt zu 118—119° bei 15 mm angeben.

Leider übte dieses Pinenhydrojodid nur eine schwache Wirkung auf das polarisirte Licht aus, sodass ich im Zweifel bin, ob die beobachtete Drehung von dem Körper selbst oder etwa von einer in kleinen Mengen vorhandenen Verunreinigung herrührt. Zu seiner Reduction haben sich alkoholische Salzsäure und verkupfertes Zink (das Zinkkupferpaar), welches sich sonst für ähnliche Zwecke vorzüglich eignet, sowie Zinkstaub und Essigsäure nicht anwendbar gezeigt. Dagegen kommt man leicht und bei verhältnissmässig niedriger Temperatur zum Ziele, wenn man den in Eisessig gelösten Körper mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure behandelt.

Das gebildete Camphan bleibt bei der Wasserdampfdestillation des sich in fester Form abscheidenden Reactionsproductes in dem Kühler als feste, krystallinische Masse zurück, welche, von Wasser durch Abpressen befreit, durch Umkrystallisiren aus kochendem Methylalkohol sich leicht reinigen lässt. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass der Körper mit den Dämpfen des siedenden Alkohols sehr leicht flüchtig ist. Beim raschen Verdunsten kleinerer Mengen der alkoholischen Lösung an der Luft bilden sich sehr charakteristische, regelmässig sechseckige Blätter der nebenstehenden Form.

Als eine gesättigte, methylalkoholische Lösung einmal einige Tage in mit einem Uhrglas bedeckten Becherglas stehen blieb, bildete



sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein einziger Krystall derselben Form, dessen Durchmesser 6 cm betrug. In der Lösung bildeten sich ausserdem compacte, stark lichtbrechende, prismatische Krystalle; wenn der Kohlenwasserstoff einige Zeit in einer geschlossenen Flasche verweilt, setzen sich grosse, glänzende Krystalle

an die Wände.

Der Schmelzpunkt der umkrystallisirten Verbindung liegt bei 153—154°; steigert man die Wärme des Bades auf 160°, so entleert sich das Röhrchen momentan; der Siedepunkt liegt also ungefähr bei dieser Temperatur. Gegen Kaliumpermanganat und Brom zeigt sich der Kohlenwasserstoff beständig. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$.

Ber. C 86.95, H 13.05.

Gef. » 86.73, » 13.08.

Bei der Prüfung der 10-procentigen, absolut-alkoholischen Lösung im 1 dm-Rohr zeigte sich der Kohlenwasserstoff inactiv. Er ist allem Anschein nach mit dem Körper von Kachler und Spitzer, sowie mit dem von v. Rosenberg identisch.

Für die Hauptfrage ist dieser Versuch nicht entscheidend, weil ich die optische Activität des Ausgangsmaterials nicht sicher feststellen konnte. Da bei der Destillation des Pinenhydrojodids immerhin eine Inactivirung möglich ist, sollen die Versuche mit nicht destillirtem Jodid, sowie mit Pinenjodid aus linksdrehendem Pinen, bezw. mit den entsprechenden Bromiden wiederholt werden.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

184. H. Ley: Beiträge zur Chemie des Quecksilbers. II¹⁾.

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

(Eingegangen am 29. März.)

Quecksilbersalze von Ketonsäuren und Umwandlung derselben in Quecksilberketonsäuren.

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich gemeinschaftlich mit H. Kissel gezeigt, dass sich die Mercurisalze einer Reihe von Säuren ihrer molekularen elektrischen Leitfähigkeit nach in dieselbe Reihenfolge einordnen lassen, wie die Säuren selbst²⁾, und dass man diese Eigenschaft sogar benutzen könne, um die Stärke einer in Form ihres Mercurisalzes gut definirten Säure wenigstens der Grössenordnung nach festzustellen. Wir constatirten genannte Thatsache an Mercurisalzen einiger Fettsäuren und ihren Substitutionsproducten und stellten in Aussicht, auch andere Säuren auf die Gültigkeit genannter Regel zu prüfen.

Ich habe nun die Versuche zunächst auf Mercurisalze von Ketonsäuren ausgedehnt und theile die hier gewonnenen, noch nicht abgeschlossenen Resultate schon jetzt mit, da eine einfache physikalisch-chemische Beobachtungsmethode, nämlich die Prüfung der Ionenreaction, wie weiter unten angegeben wird, zur Auffindung einer Thatsache von rein chemischem Interesse geführt hat.

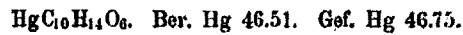
Von den in Frage kommenden Säuren untersuchte ich vorläufig genauer die Lävulinsäure, da deren Mercurisalz mit grösster

¹⁾ Erste Abhandlung: H. Ley und H. Kissel, diese Berichte 32, 1357.

²⁾ Dieselbe Thatsache stellte später Dittrich, Zeitschr. f. physikal. Chem. 32, 449, für Uranylsalze fest, ohne auf unseren analogen Befund bei den Mercurisalzen hinzuweisen.

Leichtigkeit in einem Reinheitsgrade darstellbar ist, wie es für Leitfähigkeitsmessungen erforderlich ist.

Das Mercurisalz der Lävulinsäure entsteht durch Eintragen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in eine wässrige Lösung von wenig überschüssiger Lävulinsäure und krystallisiert in silberglänzenden Blättchen, die sich neben dem Silbersalz recht gut zur Charakteristik der Lävulinsäure eignen dürften. Es besitzt ganz normale Zusammensetzung und krystallisiert wasserfrei.



Die Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit μ (ausgedrückt wie früher in reciproken Siemens-Einheiten bei 25°) lieferte Folgendes:

Quecksilberlävulinat:		Quecksilberacetat:	
v	μ	v	μ
64	7.88	64	8.05
128	12.54	128	12.46.

Die spezifische Leitfähigkeit des Wassers, welche 1.5×10^{-10} betrug, wurde nicht abgerechnet.

Nach der Kleinheit der erhaltenen μ -Werte kann zu Folge der bestehenden Analogie zwischen den Mercurisalzen und den Säuren auch die zugehörige Säure nur schwach, etwa von der Grössenordnung der Essigsäure sein, was durch Ostwald's Messungen bestätigt wird, welcher für die Affinitätsconstanten (100 k)

der Essigsäure 0.0018, der Lävulinsäure 0.00255,

fand.

Vergleicht man jedoch die Mercurisalze beider Säuren, so fällt es auf, dass bei $v = 64$ das μ des Acetats dasjenige des Lävulinats übertrifft, während erst bei $v = 128$, wie zu erwarten, die Leitfähigkeit des Acetats hinter der des Lävulinats etwas zurückbleibt. Es scheinen sich hier weitere constitutive Einflüsse geltend zu machen, die erst durch Untersuchung anderer Mercurisalze von Ketonensäuren genauer bestimmbar werden. Uebrigens liegen auch die μ -Werthe für die freien Säuren nahe beisammen, sodass die beobachteten Erscheinungen auch durch Versuchsfehler erklärt werden können.

Nach diesen Ergebnissen schien es beinahe überflüssig, die wässrige Lösung des Salzes, welche schwach saure Reaction zeigt, auf die Ionenreactionen des Mercuriions zu prüfen.

1. Mit Jodkalium versetzt, scheidet die Lösung des Lävulinats sofort Quecksilberjodid ab.

2. Mit Natronlauge entsteht, wie bei allen Quecksilbersauerstoffsalzen, eine Fällung von Quecksilberoxyd. Zu meinem Erstaunen löste sich aber nach Zugabe von überschüssiger Natronlauge zu der wässrigen Lösung des Quecksilber-

salzes das zuerst ausfallende Oxyd schon in der Kälte sehr bald vollständig auf, und es entstand eine farblose, völlig klare Flüssigkeit, aus der durch Essigsäure ein weisser, gelatinöser Niederschlag ausgefällt wird.

Bei dieser Behandlung ist das Quecksilbersalz der Lävulinsäure in ein Gemisch von

Quecksilberlävulinsäuren

übergegangen, deren nähere Untersuchung beschrieben sei.

20 g lävulinsaures Quecksilberoxyd wurden in Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von ungefähr 3–4 Mol.-Gew. Natron versetzt. Das zuerst ausfallende Quecksilberoxyd löst sich je nach der grösseren oder geringeren Concentration der Lösungen mehr oder weniger leicht auf. Wird der Process durch Erwärmen unterstützt, so wurde häufig eine geringe Ausscheidung von metallischem Quecksilber beobachtet. Aus der so erhaltenen Lösung des Natriumsalzes der quecksilbersubstituirten Säuren fällt durch Essigsäure ein weisser, anfänglich gelatinös, später körniger erscheinender Niederschlag aus, der durch wiederholtes Decantiren mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen auf Thon über Phosphorpentoxyd stellt die Substanz eine weisse, amorphe Masse dar, die in allen bekannteren Lösungsmitteln unlöslich ist, sich nur in Alkalien löst und daraus durch Säuren wieder gefällt wird.

Bei der Analyse der bei 105° getrockneten Substanz wurde folgendes Resultat erhalten:

71.5, 71.8 pCt. Hg, 14.3, 14.1 pCt. C, 1.2, 1.3 pCt. H.

Aus den Zahlen ersieht man, dass ein Gemisch mehrerer, höchst wahrscheinlich zweier Säuren vorliegt, welche sich von der Lävulinsäure, $C_5H_8O_3$, dadurch ableiten, dass an Stelle von Wasserstoff ein und zwei Atome Quecksilber eingetreten sind, und welche vorläufig Quecksilberlävulinsäuren genannt werden sollen.

Die Formel $Hg \cdot C_5H_8O_3$ verlangt: 63.70 pCt. Hg, 19.11 pCt. C, 1.91 pCt. H.
 » » $Hg_2 \cdot C_5H_8O_3$ » : 78.12 » » 11.72 » » 0.78 » »

Nach den Untersuchungen von Pesci und besonders Hofmann könnte auch an Stelle von je einem Atom Wasserstoff die Gruppe (HgOH) ein oder mehrere Male in das Molekül der Lävulinsäure eingetreten sein, wodurch sich die procentischen Zahlen für Quecksilber und Kohlenstoff erniedrigen.

Zwischen beiden Möglichkeiten kann vorläufig noch nicht entschieden werden, auch lässt sich ebenso wenig mit Sicherheit angeben, in welchen Theil des Moleküls das Quecksilber eingetreten ist.

Nach den Ergebnissen der Analyse war natürlich vor auszusehen, dass noch grössere Mengen von Quecksilber von der Säure angenommen werden würden. So lehrte ein Versuch, dass auf 1 Mol.

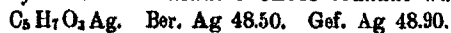
Lävulinsäure 2 Atome Quecksilber in Form von Oxyd bei Gegenwart von überschüssigem Alkali mit grösster Leichtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur gebunden werden. Es muss weiteren Versuchen überlassen bleiben, wo die Grenze der Aufnahme für Quecksilber zu suchen ist.

Schliesslich konnte noch der Nachweis erbracht werden, dass die beschriebenen Körper wirklich Derivate der Lävulinsäure sind und dass durch die Einwirkung des Quecksilberoxyds nicht etwa eine Zersplitterung des Säuremoleküls eingetreten ist: nämlich durch Rückverwandlung der quecksilbersubstituirten Säure in die ursprüngliche Lävulinsäure.

In die wässrige, mit etwas Schwefelsäure versetzte Suspension der quecksilberhaltigen Säure wurde bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet und nach dem Abfiltriren des Quecksilbersulfids und Abtreiben des überschüssigen Gases mittels Baryt das Baryumsalz der Säure hergestellt. Mit der erhaltenen wässrigen Lösung des Baryumsalzes wurden folgende Versuche gemacht:

a) Ein Theil der Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert und mit Phenylhydrazin versetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Benzol umkrystallisirt und erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt, 109° , als reines Lävulinsäure-Phenylhydrazon. Nach E. Fischer¹⁾ schmilzt der Körper bei 108° .

b) Ein anderer Theil der Lösung, mit Silbernitrat versetzt, schied sofort ein schwer lösliches Silbersalz ab, das nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser durch sein charakteristisches Aussehen, sowie durch Analyse als lävulinsaures Silber erkannt wurde.



Eine andere Säure konnte nicht nachgewiesen werden.

Es lag natürlich nahe, dass auch andere Ketonensäuren ähnliche Reactionen zeigen würden. Meine Vermuthung wurde durchaus bestätigt, denn Brenztraubensäure, die β -Acetisobuttersäure Bischoff's²⁾ und Acetondicarbonsäure geben ganz ähnliche Reactionen, wie ich sie bei Lävulinsäure beobachtet habe, und es scheint hier eine für alle Ketonensäuren charakteristische Reaction gefunden zu sein.

Derivate der hier erhaltenen Verbindungen, nämlich quecksilbersubstituirte Keton Säureester, waren schon früher bekannt; so theilt Oppenheim³⁾ mit, dass er durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Acetessigester ein Gemisch der Verbindung $(\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$ und quecksilberreicherer Verbindungen des Acetessigesters erhalten habe.

¹⁾ Ann. d. Chem. 236, 147. ²⁾ Ann. d. Chem. 206, 319.

³⁾ Diese Berichte 10, 701.

Die bei diesen Reactionen gebildeten Körper werden an und für sich nichts principiell Neues bieten; sie gehören in die Gruppe der Körper mit Kohlenstoff-Quecksilber-Bindung, die durch die schönen Untersuchungen von Pesci und in neuester Zeit besonders von Hofmann bekannt geworden sind. Neu und interessant dürfte nur die Thatsache sein, dass die Carbonylgruppe dem Quecksilberatom den Eintritt in die Kohlenstoffkette ausserordentlich erleichtert.

Einfluss einer Doppelbindung auf die Substitution von
Wasserstoffatomen durch Quecksilber.

Nach neueren Untersuchungen, besonders denjenigen von Thiele¹⁾, erklären sich manche Reactionen von Körpern mit Carbonylgruppe durch die dieser Gruppe eigene Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff. Nach den oben beschriebenen Versuchen lernen wir eine neue Wirkung dieser C:O-Doppelbindung kennen: dieselbe erleichtert in Verbindung mit der Carboxylgruppe den Eintritt von Quecksilber an Stelle eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms. Nichts lag deshalb näher, als zu untersuchen, ob noch andere Doppelbindungen in ähnlicher Weise begünstigend auf die Substitution von Wasserstoff durch Quecksilber einwirken.

In der That zeigte es sich, dass bei einer Säure mit Aethylenbindung, der Crotonsäure, ganz ähnliche Beobachtungen gemacht werden konnten, wie sie soeben bei den Ketonsäuresalzen beschrieben sind.

Trägt man in eine wässrige Lösung von käuflicher, fester Crotonsäure die berechnete Menge Quecksilberoxyd ($\frac{1}{2}$ Molekül) ein, so wird aus dieser Lösung durch Natronlauge kein Oxyd, wohl aber durch Schwefelwasserstoff Sulfid ausgefällt. Die Bildung des Quecksilbersubstitutionsproductes vollzieht sich hier entweder so rasch, dass es garnicht zur Abscheidung von Oxyd kommt, oder das Quecksilber wandert sofort in die Kohlenstoffkette, ohne dass vorher das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe substituirt wird.

Es liegt nach diesem nahe, den Einfluss anderer Doppelbindungen, z. B. der C:N-Bindung, wie diese beispielsweise bei den Isonitrososäuren vorhanden ist, in dem angedeuteten Sinne zu untersuchen.

Schliesslich sind auch a fortiori bei dreifachen Bindungen ähnliche Wirkungen zu vermuthen; zu dieser Untersuchung werden Propiolsäure und Cyanessigsäure ein geeignetes Material abgeben.

¹⁾ Ann. d. Chem. 306, 114; diese Berichte 33, 666.

165. R. F. Weinland und H. Frause: Ueber Verbindungen der Tellursäure mit Jodaten.

(Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der königl. Universität München.)

(Eing. am 20. März; mitgeth. i. d. Sitzung am 26. März von Hrn. A. Rosenheim.)

Verbindungen von Jodaten mit Säuren (bezw. deren Salzen) der 6. Gruppe der Elemente kennt man bis jetzt von der Schwefelsäure, der Chromsäure, der Molybdänsäure und der Wolframsäure, und zwar von der Schwefelsäure¹⁾ die Formen: $J_2O_5, 2 SO_3, 2 K_2O, H_2O$; J_2O_5, SO_3, K_2O und $2 J_2O_5, 8 SO_3, 5 K_2O$; das erstere dieser Salze hat Marignac dargestellt, es wurde später von Blomstrand²⁾ beobachtet; die Existenz der beiden anderen, von Serullas, bezw. Rammelsberg beschriebenen Salze wird von Marignac bezweifelt;

von der Chromsäure³⁾ die Form: $J_2O_5, 2 CrO_3, R_2O, H_2O$;

» » Molybdänsäure⁴⁾ vorwiegend die Form:



und ausserdem noch das Silbersalz $4J_2O_5, 3 MoO_3, 4 Ag_2O$ und eine entsprechende Uranylverbindung; von der Wolframsäure⁵⁾ die Form:



Bei der Mehrzahl dieser Körper kommt demnach auf 1 Mol. Jodsäure (JO_3H) 1 Mol. der betreffenden Säure, nur einige Verbindungen der Molybdänsäure und einige (unsichere) der Schwefelsäure weisen eine andere Zusammensetzung auf.

Die zwischen den Metallsäuren der 6. Gruppe und der Schwefelsäure stehende Tellursäure war in Bezug auf ihre Verbindungsfähigkeit mit Jodaten bis jetzt nicht untersucht. Es zeigte sich, dass auch die Tellursäure zur Bildung derartiger Körper befähigt ist. Sie entsprechen theils der auch bei den anderen Säuren vorwiegend beobachteten Form $J_2O_5, 2 TeO_3, R_2O, nH_2O$ (Tellurmönöjodate); vom Kalium erhielten wir aber ausserdem noch ein Salz $J_2O_5, TeO_3, K_2O, 3 H_2O$ (Kaliumtellurdijodat), welches dem von Serullas beschriebenen Sulfat entspricht, das aber Marignac, wie erwähnt, nicht darzustellen vermochte.

Die Tellurjodate zeigen sehr gutes Krystallisationsvermögen.

¹⁾ Gmelin-Kraut, 6. Aufl. [2], 1, 67.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 40, 305.

³⁾ Berg, Compt. rend. 104, 1514; 111, 42; Blomstrand, l. c.

⁴⁾ Blomstrand, l. c.; Chrétien, Ann. Chim. Phys. [7] 15, 358; Rosenheim und Liebknecht, Ann. d. Chem. 308, 48.

⁵⁾ Blomstrand, l. c., Chrétien, l. c.

1. Kaliumtellurmonoiodat, $J_2O_5, 2 TeO_3, K_2O, 6 H_2O$.

Dieses Salz scheidet sich aus einer Lösung der Componenten in der Formel entsprechender Menge beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur in sehr guter Ausbeute aus. Es lässt sich unzersetzt aus Wasser umkrystallisiren. Es bildet farblose, theils nadelförmige, theils flache, gut begrenzte Prismen. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser; die wässrige Lösung reagirt sauer. Ueber Schwefelsäure verwittert der Körper nicht; er verliert den grössten Theil seines Wassers bei 100° , ein kleiner Rest verflüchtigt sich erst bei 250° ; dabei wird das Salz bräunlich-gelb, es löst sich indessen noch in Wasser und die Lösung liefert das ursprüngliche Salz wieder.



Ber. J_2O_5 37.61, TeO_3 39.59, K_2O 10.62, H_2O 12.18.

Gef. » 37.6, » 40.2, » 10.7, » 12.2.

Dasselbe Salz scheidet sich aber auch aus Lösungen aus, welche Jodsäure (JO_3H) und Tellursäure in wesentlich anderem Verhältniss als 1 : 1 enthalten, wenn nur das Alkali nicht in grösserer Menge vorhanden ist, als die Jodsäure zu ihrer Neutralisation braucht.

Die folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung der Lösungen an, aus denen wir das Salz erhielten; die Zahlen bedeuten Moleküle:

JO_3H	TeO_4H_2	KOH
1	1	1
2	1	1
3	1	1
5	1	1 ¹⁾
1	2	1
2	1	2 ²⁾

Aus der mit Kalilauge neutralisirten Lösung des Kaliumtellurmonoiodates liess sich kein einheitlicher Körper isoliren, sie liefert pulverförmige Ausscheidungen.

Ein dem beschriebenen Kaliumsalz analoges Rubidium- und Ammonium-Salz liess sich leicht darstellen, während wir bis jetzt eine Natriumverbindung oder eine solche eines zweiwerthigen Metalles nicht beobachten konnten.

2. Rubidiumtellurmonoiodat, $J_2O_5, 2 TeO_3, Rb_2O, 6 H_2O$.

Dieses Salz erhält man am besten aus Lösungen, welche etwas mehr Tellursäure (etwa 3 Mol.), als der obigen Formel entspricht, enthalten. Aus Lösungen, in denen die Componenten im Verhältniss der Formel stehen, scheidet sich zuerst Rubidiumiodat aus.

¹⁾ Aus dieser Lösung krystallisirt zunächst ein saures Jodat aus.

²⁾ Aus dieser Lösung scheidet sich ausserdem das weiter unten beschriebene Kaliumtellurdiiodat aus.

Das Salz bildet dem Kaliumsalz ähnliche Prismen.

J_2O_5 , 2 TeO_3 , Rb_2O , 6 H_2O . Ber. J_2O_5 34.07, TeO_3 55.84, Rb_2O 19.06.
Gef. » 34.0, » 56.2, » 19.3.

3. Ammoniumtellurmonojodat, J_2O_5 , 2 TeO_3 , $(NH_4)_2O$, 8 H_2O .

Man lässt die Lösung der Componenten in für die Formel berechneter Menge über Schwefelsäure verdunsten. Das Salz bildet farblose, dicke, unregelmässig sechseckige Platten von bis 1.5 cm Durchmesser. Es enthält 2 Mol. Wasser mehr, als das Rubidium- und Kalium-Salz.

J_2O_5 , 2 TeO_3 , $(NH_4)_2O$, 8 H_2O .
Ber. J_2O_5 37.87, TeO_3 39.86, $(NH_4)_2O$ 5.92.
Gef. » 37.7, » 40.7, » 5.9.

4. Kaliumtellurdijodat, J_2O_5 , TeO_3 , K_2O , 3 H_2O .

Dieses Salz wurde, wie oben erwähnt, zunächst neben dem Kaliumtellurmonojodat aus einer Lösung von 2 Mol.-Gew. JO_3H , 1 Mol.-Gew. TeO_4H_2 und 2 Mol.-Gew. KOH erhalten. Um es allein darzustellen, muss man die Menge des Kaliumhydroxyds etwas steigern, und zwar löst man davon 2.1—2.2 Mol.-Gew.; die Lösung muss noch ganz schwach sauer reagiren. Vergrössert man die Alkalimenge noch mehr, so erhält man pulverförmige Körper von fraglicher Einheitlichkeit.

Auch aus Lösungen, bei welchen JO_3H , TeO_4H_2 und KOH im Verhältniss von 3 : 1 : 3.2 stehen, scheidet sich das Kaliumtellurdijodat in guter Ausbeute aus.

Es bildet glasglänzende, rhomboëderähnliche Krystalle. Die wässrige Lösung reagirt gegen Lakmus schwach sauer. Bei der Umkrystallisation des Salzes aus Wasser erhält man beide Kaliumtellurjodate gleichzeitig.

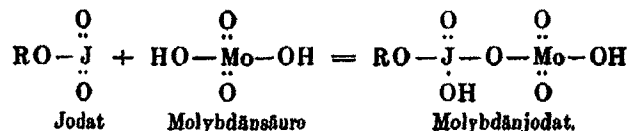
Das Wasser verliert es, wie das Kaliumtellurmonojodat, vollständig erst bei 250°.

J_2O_5 , TeO_3 , K_2O , 3 H_2O .
Ber. J_2O_5 50.75, TeO_3 26.70, K_2O 14.33, H_2O 8.22.
Gef. » 50.6, » 26.9, » 14.9, » 7.4.

Eine diesem Kaliumsalz entsprechende Verbindung liess sich bis jetzt von keinem anderen Alkalimetall, auch nicht von Ammonium, darstellen.

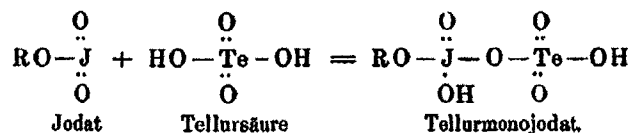
Was die Constitution der beschriebenen Salze betrifft, so wird man wohl annehmen können, dass sie derjenigen der übrigen Verbindungen der Jodsäure mit den Säuren der 6. Gruppe analog ist. Blomstrand sieht diese Salze, wie die sauren Jodate, so entstanden an, dass sich 1 Mol. der betreffenden Säure, z. B. Molybdänsäure,

an 1 Mol. Jodat unter Aufrichtung von 1 Atom doppelt an das Jod gebundenem Sauerstoff anlagert:

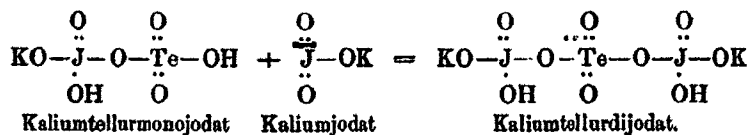


Durch die Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit der Molybdänjodate gelangten Rosenheim und Liebknecht gleichfalls zur Blomstrand'schen Auffassung dieser Salze.

Die Tellurmonoiodate, J_2O_5 , 2TeO_3 , R_2O , $n\text{H}_2\text{O}$, wären dementsprechend zu formuliren:



In den Tellurmonoiodaten enthält die Tellursäure noch eine freie Hydroxylgruppe; diese kann mit einem weiteren Mol. Jodat reagieren; findet dies, wie beim Kaliumsalz, statt, so gelangt man zum Kaliumtellurdiiodat, J_2O_5 , TeO_3 , K_2O , $3\text{H}_2\text{O}$, welches ganz symmetrisch gebaut ist:



Eine Verbindung der freien Säuren, Jodsäure und Tellursäure, konnten wir bis jetzt nicht darstellen, aus einer Lösung von beiden in Wasser krystallisiren sie einzeln wieder aus.

Wir sind damit beschäftigt, zu untersuchen, ob die Tellursäure auch mit Phosphaten und Vanadinen derartige Verbindungen bildet.

München, den 17. März 1900.

166. Wilhelm Böttger: Ueber die Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat.

(Eingegangen am 31. März.)

Der Mangel näherer Angaben über die Brauchbarkeit der von W. Gibbs¹⁾ angegebenen Methode, sowie die theilweise sich widersprechenden Urtheile²⁾ über gewisse Einzelheiten und endlich das Misslingen der Analyse in ungeübten Händen haben mich veranlasst, an die Prüfung der Methode heranzutreten. Obwohl nun in dem vor mehreren Monaten erschienenen Leitfaden der quantitativen Analyse von Authenrieth³⁾ die Bedingungen für das Gelingen der Bestimmungen angegeben sind, stehe ich doch nicht an, die Ergebnisse meiner Versuche, deren Veröffentlichung sich aus äusseren Gründen verzögert hat, mitzuthemen. Ich halte dies für angebracht, da in dem erwähnten Werke die Gründe für das einzuschlagende Verfahren nicht angegeben sind.

In dem Lehrbuche der analytischen Chemie von v. Miller und Kiliani⁴⁾ und in der Anleitung von Cl. Zimmermann⁵⁾ sind die entsprechenden »Recepte« so formulirt, dass eine neutrale Lösung eines Mangansalzes mit Ueberschuss einer Lösung von Dinatriumphosphat versetzt und der entstandene Niederschlag von $Mn_3(PO_4)_2$ in einigen Tropfen Salzsäure gelöst werden soll. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, Ammoniak im Ueberschuss hinzugefügt und auf dem Wasserbad erwärmt bis zur Umwandlung des amorph ausfallenden Manganammoniumphosphates in blättrige Krystalle. Die Vorschrift von Authenrieth unterscheidet sich von der Ersteren durch Zugabe eines Ammoniumsalzes und durch Ausgehen von saurer Lösung.

Im Sinne der Gleichgewichtslehre tritt in einem Systeme, abgesehen von Uebersättigungserscheinungen, die Bildung der festen Phase eines Stoffes dann ein, wenn die Concentration des gelösten Stoffes die Löslichkeit bei der betreffenden Temperatur überschreitet. Erfährt der gelöste Stoff irgend eine Veränderung (Hydratation, Polymerisation, Ionisation u. s. w.), so bezieht sich die Löslichkeit im engeren Sinne auf den unveränderten Antheil. Die »scheinbare« Löslichkeit umfasst daneben noch die Menge des veränderten Stoffes. Bei einer unter den fraglichen Bedingungen umkehrbaren Veränderung ist nun immer die Concentration des betreffenden Stoffes durch das Massenwirkungsgesetz mit denen der Producte der Veränderung durch eine bestimmte Beziehung verknüpft. Man kann daher durch Ver-

¹⁾ Ref.: Zeitschr. für analyt. Chem. 7, 101.

²⁾ Fresenius, Quantitat. Analyse S. 259; Kessler, Zeitschr. für analyt. Chem. 18, 8.

³⁾ Ebenda S. 50. ⁴⁾ S. 115. ⁵⁾ S. 17.

einigung der beiden Beziehungen — der eben erwähnten einerseits und derjenigen zwischen dem unveränderten Antheil und dem festen Stoffe (der wahren Löslichkeit) andererseits — die Definition der Löslichkeit auf diejenige der Concentrationen der Veränderungsproducte zurückführen. Thut man dies speciell für den Fall des elektrolytischen Zerfalles in Ionen, der für analytische Arbeiten fast ausschliesslich, jedenfalls in jedem einzelnen Falle mit in Betracht kommt, so gelangt man zu dem Begriff des Löslichkeitsproductes, welcher besagt, dass das Product der Concentrationen der in Betracht kommenden Ionen eines Stoffes unter gegebenen Bedingungen bei Gegenwart der festen Phase einen bestimmten Werth hat. Der analytische Ausdruck¹⁾ dafür ist:

$$A^m \times B^n = \text{const.},$$

wo A und B die Concentrationen der Ionen, m und n die resp. Anzahl der Verbindungsgewichte der an der Veränderung betheiligten Ionen sind.

Für den vorliegenden Fall, in welchem die Fällung des Mangans als $Mn(NH_4)PO_4$ bezweckt wird, kommt es in erster Linie darauf an, Bedingungen herzustellen, dass die Concentrationen der als Fällungsmittel dienenden Ionen (hier PO_4^{3-} und NH_4^+) möglichst gross sind, um die Fällung vollständig zu machen.

Die Vermehrung der Concentration des NH_4 -Ions vor der Zugabe des Phosphats wird erreicht durch Bildung resp. Zugabe eines Ammoniumsalzes, welches bekanntlich, wie andere normale Salze, weitgehend dissociirt ist. In Folge des Umstandes, dass Lösungen von Ammoniak wenig NH_4 -Ion enthalten, empfiehlt es sich nicht, zur Erreichung des Zweckes eine grössere Menge hinzuzufügen. Dies verbietet sich schon dadurch, dass es dann leicht zur Bildung von $Mn(OH)_2$ kommt, welches, wenn es etwas leichter löslich als das Phosphat ist, sich in dieses umwandeln müsste. Als nachtheiliger Umstand kommt jedoch die Eigenschaft hinzu, dass $Mn(OH)_2$ durch Aufnahme von Sauerstoff in $Mn(OH)_3$ übergeht, welches zu vollständigem Misslingen der Analyse Anlass giebt.

Das sicherste Mittel zur Vermeidung dieses Uebelstandes besteht darin, von vornherein in der neutralen Lösung die 5–10-fache molekulare Menge eines Ammoniumsalzes zu lösen²⁾, die Lösung zum Sieden

¹⁾ Ostwald, Wissenschaftliche Grundlage der analytischen Chemie, II. Aufl., S. 70; Grundriss der allgemeinen Chemie, III. Aufl., S. 427.

²⁾ Der Vortheil der Anwendung eines Ammoniumsalzes besteht, ausser in der Vermehrung der Concentration des NH_4 -Ions, in der Zurückdrängung der Dissociation des Ammoniaks und damit der Einschränkung der OH' -Ionenconcentration.‡

zu erwärmen und einen Ueberschuss von Dinatriumphosphatlösung zuzugeben. Die nach dem Schema:



entstehende Säure, welche die Fällung unvollständig macht, wird durch Ammoniak abgestumpft. Die Erwärmung wird bis zur Umwandlung des amorphen Niederschlags in Krystalle fortgesetzt.

Aus der folgenden Zusammenstellung mehrerer Analysen, die mit Manganammoniumsulfat ausgeführt wurden, ergibt sich, dass die Methode für die gewöhnlichen Zwecke wohl brauchbar ist. Eine Fehlerquelle besteht darin, dass der Niederschlag in Wasser immerhin soweit löslich ist, dass Phosphorsäure im Waschwasser durch Silbernitrat nachgewiesen werden kann. Wie die Analysen 11 und 12 zeigen, macht

No.	Angewandte Mengen in g $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Gefundene Menge	pCt.	Bemerkungen
1	0.4449	0.4452	100.1	5 g Ammoniumsulfat, 25 ccm Dinatriumphosphatlösung ¹⁾ , 10 ccm concentr. Ammoniak wie (1—5), nur 5 ccm verdünntes (doppelnormales) Ammoniak. 3.2 g Ammoniumsulfat, 25 ccm Na_2HPO_4 -Lösung, 10 ccm verdünntes Ammoniak.
2	0.4410	0.4401	99.8	
3	0.4355	0.4371	100.3	
4	0.4423	0.4417	99.9	
5	0.4369	0.4388	100.3	
6	0.4394	0.4412	100.4	
7	0.4423	0.4432	100.1	
8	0.4358	0.4351	99.8	
9	0.4370	0.4363	99.8	
10	0.4397	0.4398	99.7	wie (9); 1.6 g Ammoniumsulfat.
11	0.4362	0.4327	99.2	5 g Ammoniumsulfat; (11) mit 10 ccm concentrirtes; (12) 10 ccm verdünntes Ammoniak. Mit heissem Wasser ausgewaschen.
12	0.4362	0.4327	99.2	

sich der Fehler beim Auswaschen des Niederschlags mit heissem Wasser noch mehr geltend, deshalb ist kaltes und zweckmässig schwach ammoniakalisches Wasser zu diesem Zwecke zu verwenden. Begnügt man sich, um die Menge des Waschwassers einzuschränken, das Auswaschen so lange fortzusetzen, bis kein glühbeständiger Verdampfungsrückstand bleibt, so ist zur vollständigen Entfernung des Ammoniumsalzes das Glühen des Niederschlags zweckmässig in einer Gebläseflamme oder im Hempel'schen Ofen vorzunehmen.

¹⁾ Die Na_2HPO_4 -Lösung war ca. 12-procentig.

Im Verdampfungsrückstande der vom Niederschlage abfiltrirten Lösung habe ich Mangan durch Schmelzen mit Soda und Salpeter nicht nachweisen können.

Schliesslich möchte ich noch bemerken, dass sich die Methode bei zahlreichen Prüfungen in ungeübten Händen längere Zeit hindurch bewährt hat.

Nachschrift.

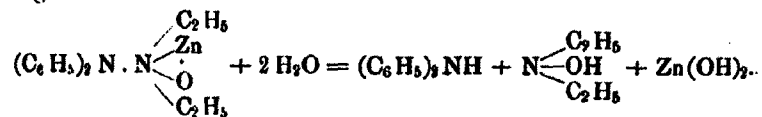
Soeben, nach Absendung der obigen Mittheilung an die Redaction der Berichte, ist mir die Arbeit von J. A. Gooch und Martha Austin (Zeitschr. für anorg. Chem. 18, 339) zu Gesicht gekommen. Obwohl sich die experimentellen Ergebnisse beider Untersuchungen vollkommen decken und die Bedingungen für die zweckmässigste Gestaltung der Methode ermittelt und dargelegt sind, habe ich dennoch nicht von der Veröffentlichung abgesehen, da mir die Deutung der Verhältnisse in der obigen Weise viel eher den vielfach erprobten Auffassungen der Gegenwart zu entsprechen scheint.

Leipzig, März 1900.

187. Arthur Lachman: Ueber das Diäthylhydroxylamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der University of Oregon.]
(Eingeg. am 30. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Wolfenstein.)

Vor Kurzem¹⁾ habe ich dargethan, dass zwischen Diphenylnitrosamin und Zinkäthyl sich eine äusserst merkwürdige Reaction vollzieht, wenn die genannten Körper unter geeigneten Bedingungen zusammengebracht werden. Unter colossaler Wärmeentwicklung bildet sich nämlich ein wohldefinirtes Additionsproduct, welches aus gleichen Molekülen der Ausgangsmaterialien zusammengesetzt ist. Dieser neue Körper wird von Wasser ohne Gasentwicklung zersetzt und unterscheidet sich also gleich im Anfang von den Additionsproducten, welche sonst gewöhnlich mit Zinkäthyl gebildet werden. Die Zersetzungsproducte sind auch an sich merkwürdig; es entstehen Zinkhydroxyd, Diphenylamin und Diäthylhydroxylamin, wodurch sich die Constitution des ursprünglichen Körpers leicht ergibt:



¹⁾ Am. Chem. J. 21, 433 (1899).

Diphenylamin wurde quantitativ gewonnen; dagegen wollte es damals durchaus nicht gelingen, das Diäthylhydroxylamin als solches zu isoliren. Vielmehr musste ich mich damit begnügen, die Bildung dieser interessanten Verbindung durch Reduction zu Diäthylamin zu constatiren. Da über 50 pCt. der berechneten Menge dieser Base isolirt wurden, so war an der Richtigkeit der obigen Gleichung nicht weiter zu zweifeln. Immerhin musste es wünschenswerth erscheinen, die Hydroxylaminbase selbst als Reactionsproduct darzustellen, um diese eigenthümliche Reaction einwandfrei aufzuklären.¹

Dies ist denn auch später gelungen, da es nunmehr keine besonderen Schwierigkeiten bietet, mittels dieser ungewöhnlichen Zinkäthylsynthese namhafte Mengen Diäthylhydroxylamin zu erhalten. Nachdem nun dadurch der eigentliche Verlauf dieser Synthese klargelegt worden ist, ist die Reaction selbst als Unicum um so schärfer hinzustellen. Es möge mir deshalb gestattet sein, an dieser Stelle etwas näher darauf einzugehen, ehe ich mich dem Diäthylhydroxylamin und seinen Eigenschaften zuwende.

Die Einwirkung von Zinkäthyl auf Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen.

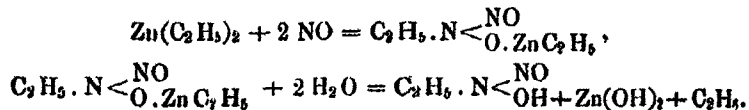
Für's Erste sei daran erinnert, dass bei den gewöhnlichen Zinkäthylsynthesen die Einführung zweier Alkylgruppen nur dann gelingt, wenn man zwei Molekulargewichte des Reagens in Anwendung bringt; als Beispiel genüge die Darstellung tertiärer Alkohole aus Säurechloriden. Eine glatte Einführung beider Alkylgruppen, wie sie oben dargelegt ist, steht also ohne jede Analogie dar. Selbst bei der Synthese des Triäthylaminoxids¹⁾ nach Bewald kann keine Rede von einer glatten Reaction sein, wie denn auch diese Reaction weit besser bei Anwendung der doppelten Menge Zinkäthyl gelingt.

Will man nun diese Eigenthümlichkeit des Diphenylnitrosamins in der Nitrosogruppe suchen, so stösst man sofort auf weitere Schwierigkeiten; denn es reagiren weder Dimethyl- noch Diäthyl-Nitrosamin mit Zinkäthyl, selbst nach wochenlangem Stehen in der Kälte, und bei der Siedetemperatur des Aethers tritt langsam völlige Zersetzung ein. Man könnte dann weiter versucht sein, in der zunehmenden Negativität des gesammten Moleküls die grosse Reactionsfähigkeit des Diphenylnitrosamins zu erblicken; dem gegenüber bleibt aber das Verhalten des Nitrosobenzols unerklärlich. Letztere Verbindung reagirt zwar augenblicklich und unter starker Wärmeentwicklung mit Zinkäthyl, aber selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses des Reagens wurden nicht mehr als 14 pCt der be-

¹⁾ Man vergleiche meine frühere Abhandlung, sowie die im Folgenden gegebene Darstellung dieser Substanz.

rechneten Menge Monoäthylanilin erhalten, während Diäthylanilin überhaupt nicht entstand. Vielmehr finden sich als Hauptproducte Phenylhydroxylamin und Azoxybenzol vor.

Schliesslich bietet sich noch der Vergleich mit dem Stickoxyd selbst dar, denn an der Reaction des Diphenylnitrosamins nimmt die Diphenylamingruppe keinen Theil. Aber auch hier findet sich keine Analogie. Die Frankland'sche »Dinitroäthylsäure« ist durch die Arbeiten von W. Traube als Nitrosoäthylhydroxylamin erkannt worden, wodurch sich folgende Reaktionsgleichungen ableiten:



Es muss also weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, diese eigenthümlichen Verhältnisse aufzuklären.

Auf die Wechselwirkung zwischen Zinkäthyl und Nitroverbindungen braucht hier nicht weiter eingegangen zu werden, umso mehr als auch auf diesem Gebiete die bisher untersuchten Körper sich grundverschieden verhalten; es möge daher der Hinweis auf diese genügen. Wie man sieht, werden allgemeine Schlussfolgerungen noch lange auf sich warten lassen.

Diäthylhydroxylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{OH}$.

Als ich die Isolirung des Diäthylhydroxylamins zuerst in Angriff nahm, war dieser Körper noch nicht beschrieben; inzwischen sind mir jedoch Dunstan und Goulding zuvorgekommen. Da die genannten Herren sich mit dem Hydroxylamingebiet beschäftigen und auch von anderen Seiten¹⁾ in dieser Richtung gearbeitet wird, so habe ich mich entschlossen, meine bisherigen Erfahrungen zu veröffentlichen, um dann das Gebiet zu verlassen. Zu diesem Schritt bin ich umso mehr genöthigt, als meine Gesundheit und meine Berufstätigkeit mir voraussichtlich eine Fortführung dieser Versuche noch auf einige Zeit verbieten werden. Da Dunstan und Goulding nur eine knappe Beschreibung des Diäthylhydroxylamins geben, den Körper auch nicht im reinen Zustande unter Händen gehabt zu haben scheinen, so mag es nicht überflüssig sein, etwas ausführlicher auf diese Verbindung einzugehen. Ferner haben diese Herren eine so überraschende Isomerie entdeckt, dass eine Constatirung derselben von anderer Seite als höchst wünschenswerth erscheinen muss.

Das Diäthylhydroxylamin ist eine sehr schwache Base; es bindet zwar ein Molekül Salzsäure zu einem salzsauren Salz; dasselbe verliert

¹⁾ Dunstan und Goulding, Journ. Chem. Soc. 75, 792 (1899); siehe auch Wolfenstein, diese Berichte 33, 159.

aber sehr leicht Salzsäure und reagirt stark sauer. Qualitative Versuche zeigen, dass es schwächer als Magnesiumhydroxyd, dagegen stärker als Zinkhydroxyd ist. Den meisten Metallsalzen gegenüber verhält sich Diäthylhydroxylamin als starkes Reductionsmittel (vergl. experimenteller Theil).

Addition von Jodäthyl zu Diäthylhydroxylamin.

Gleiche Moleküle Jodäthyl und Diäthylhydroxylamin addiren sich zu einem schön krystallisirten, weissen Körper¹⁾, welchem die Constitution eines Triäthylaminoxidhydrojodats, $(C_2H_5)_3N(OH).J.$ zukommt; es ergiebt sich dies aus dem Jodgehalt, sowie aus der glatten Reduction zu Triäthylamin.

Aus diesem jodwasserstoffsauren Salz erhielten Dunstan und Goulding eine Base, welche sie auf Grund der Zusammensetzung des Chloroplatinats, sowie aus der Reduction zu Triäthylamin als Triäthylaminoxid (oder Triäthylloxamin), $(C_2H_5)_3N:O$, bezeichnen.

Diese Base ist nun isomer, nicht identisch, mit Bewad's längst bekanntem, aus Nitroäthan und Zinkäthyl dargestelltem Triäthylaminoxid. Aus den Analysen von Dunstan und Goulding, sowie aus den meinigen des Hydrojodats und des Chloroplatinats, ist an der Zusammensetzung der Dunstan-Goulding'schen Base nicht zu zweifeln.

Die Aufklärung der Ursache dieser höchst unerwarteten Isomerie muss den englischen Chemikern, als den Entdeckern derselben, überlassen bleiben. Da aber bis jetzt nur die Thatsache der Isomerie feststeht, mag eine etwas ausführlichere Darlegung der Verschiedenheit der beiden Körper erwünscht sein. Immerhin muss betont werden, dass Analysen der beiden Basen selbst dringend nothwendig sind; denn meine eigenen Analysen des Bewad'schen Körpers sind nicht zufriedenstellend (vgl. nächste Abhandlung). Die folgende kleine Tabelle wird die Haupteigenschaften der isomeren Basen klarlegen:

Bewad:	Dunstan-Goulding:
Flüssig.	Fest ²⁾ .
Unlöslich in Wasser.	Sehr löslich in Wasser.
Löslich in Aether.	Unlöslich in Aether.
Siedet unzersetzt.	Wird beim Erhitzen zersetzt.
Reducirt Fehling'sche Lösung sofort in der Kälte.	Reducirt erst beim Kochen.

¹⁾ Dunstan und Goulding haben dieses Salz nicht krystallisirt erhalten können. Es macht dies aber keine Schwierigkeiten, wenn erstens das Diäthylhydroxylamin absolut rein, zweitens aber nur ein sehr geringer Ueberschuss von Jodäthyl angewendet wird.

²⁾ Allerdings habe ich diese Base nur als dickes Oel erhalten können.

Experimenteller Theil.

Zur Darstellung des Diäthylhydroxylamins werden grössere Mengen von Zinkäthyl sowie von Diphenylnitrosamin benöthigt. Ueber die Bereitung des Zinkäthyls wird demnächst eine Abhandlung im Journal of the American Chemical Society erscheinen; hier möge zunächst eine Vorschrift für das Diphenylnitrosamin folgen.

1. Darstellung des Diphenylnitrosamins. 340 g Diphenylamin werden in 1500 ccm warmem Alkohol gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt und dann mit (160 ccm) destillirter Salzsäure versetzt. Man löst sodann 140 g technisches Natriumnitrit in 500 ccm Wasser und giebt dieses langsam unter tüchtigem Umrühren in die möglichst mit Eis abzukühlende alkoholische Lösung. Zum Schluss lässt man eine Stunde im Gefriergemisch stehen, saugt dann ab und wäscht mit grossen Mengen Wasser, um das mitausgeschiedene Kochsalz zu entfernen. Die Mutterlauge aufzuarbeiten, verlohnt nicht. Das scharf abgesaugte Rohproduct wird aus 500 ccm kochendem Alkohol umkrystallisirt und mehrere Tage an einem warmen Ort an der Luft getrocknet. Aus der zweiten Mutterlauge werden etwa 50 g minder reines Product erhalten, welches aber zur Hydroxylamindarstellung verwendbar ist. Gesamtausbeute: 300–350 g.

2. Darstellung des Diäthylhydroxylamins. 150 g Zinkäthyl werden mit wenigstens 500 ccm trockenem Benzol in einem Dreiliterkolben vermischt¹⁾; der Kolben ist natürlich vorher mit scharfgetrockneter Kohlensäure zu füllen, den Kolben stellt man in einen vorläufig leeren Wassereimer und verbindet ihn mit einem lungen Rückflusskühler. Ehe man zur Zugabe des Nitrosamins schreitet, werden erstens alle Gasflammen in der Umgegend gelöscht, und zweitens ein Kübel voll Eiswasser zur Hand gestellt. Nun giebt man möglichst rasch 240 g Diphenylnitrosamin in den Kolben und verbleibt an Ort und Stelle, bis die Reaction vorüber ist. In wenigen Minuten (im Winter etwa eine Viertelstunde) fängt das Gemisch an, sich zu erhitzen, unter gleichzeitiger Verdunkelung. Man ergreift nun den Wasserkübel, und sobald die Flüssigkeit wirklich zu kochen anfängt (aber nicht früher), giesst man das Eiswasser in raschem Strome auf den Kolben²⁾. Selbst diese energische Kühlung ist nicht im Stande, ein mächtiges Aufsieden zu verhindern; unterlässt man aber die Kühlung, so schießt unfehlbar der gesammte Kolbeninhalt zum Kühler hinaus. Andererseits vollzieht sich die gewünschte Reaction

¹⁾ Ueber die Auswägung und Manipulation grosser Mengen Zinkäthyls vergleiche man meine demnächst erscheinende Abhandlung.

²⁾ Wer diese Vorschrift zum Zwecke der Belehrung oder der Darstellung befolgt, wird gut thun, sich erst mit weit geringeren Mengen einzuarbeiten.

am schnellsten bei der Siedetemperatur. Ist nun die erste Heftigkeit vorüber, so lässt man ruhig auf Zimmertemperatur erkalten.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erheischt Vorsicht, wenn auf Ausbeute Rücksicht zu nehmen ist. 180 g concentrirte Schwefelsäure werden mit 250 ccm Wasser vermischt und auf 0° abgekühlt; in die Säure giesst man dann die Benzollösung in kleinen Portionen, unter gehöriger Kühlung, und trennt schliesslich im Scheidetrichter. Das Benzol enthält jetzt nur Diphenylamin, welches wiedergewonnen werden kann. Die wässrige Lösung wird mit 150 g Ammoniumsulfat versetzt, unter starker Abkühlung mit Ammoniakgas behandelt, bis das ausgefällte Zinkhydroxyd sich wieder zu lösen beginnt und dann mit bei 0° gesättigter Ammoniaklösung unter Umrühren versetzt, bis eben vollständige Lösung eintritt. Es sollen diese Maassregeln einer Volumvermehrung möglichst vorbeugen. Es schwimmt nun ein gelbes Oel auf der Flüssigkeit, welche jetzt 20–40-mal mit Aether ausgezogen wird, bis die rückständige Lösung beim Erwärmen Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt. Der Aether wird scharf über Aetzkali getrocknet und dann sehr langsam mittels Dephlegmator abdestillirt, da die Base sich mit Aetherdämpfen verflüchtigt. Man erhält so ein helles, dickes Oel, welches zur Hauptsache aus Diäthylhydroxylamin, zum Theil aus Diphenylamin besteht.

Das Rohproduct wird der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen, wobei für gute Kühlung der Dämpfe zu sorgen ist. Es empfiehlt sich, wegen der grossen Flüchtigkeit der Base, bei nicht zu niederem Drucke zu arbeiten (100 mm reichen für alle Zwecke aus). Die Anwendung eines Wasserbades ist unerlässlich, da sonst starke Zersetzung eintritt. Eine zweimalige Destillation liefert in der Regel ein vollkommen reines Product. Die Ausbeute unterliegt erheblichen Schwankungen; in der Regel erhält man aus 150 g Zinkäthyl etwa 30 g reines Diäthylhydroxylamin; berechnet 150 g (ca. 30 pCt. der Theorie).

3. Eigenschaften und Analyse des Diäthylhydroxylamins. Das Diäthylhydroxylamin bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von eigenthümlich aromatischem Geruch. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich, schwer oder garnicht in Ligroïn. In zugeschmolzenen Röhren scheint es sich beliebig lange zu halten; in gewöhnlichen Gefässen wird es nach einigen Wochen schwach gelblich. Die Base ist ungemein flüchtig, selbst mit Aetherdämpfen. Es wurden folgende Siedepunkte notirt:

15 mm . . .	47–49°,
100 mm . . .	79–80°,
750 mm . . .	130–135° (zers.).

Die Dichte fand ich durch Wägen eines Glaskörpers in der Base, sowie in Wasser.

Dichtebestimmung: Ein Glaskörper wog 1.8818 g in Luft, 1.1348 g in Wasser bei 15°, und 1.2256 g in Diäthylhydroxylamin bei 15°.

$$D_{15}^{15} = 0.8784.$$

Die Verbrennung des Diäthylhydroxylamins lieferte bei mehrmaliger Wiederholung zu hohe Zahlen, was wohl auf der Bildung gasförmiger Zersetzungsproducte beruht¹⁾; dagegen gab die Kjeldahl'sche Methode sofort brauchbare Zahlen:

0.1202 g Sbst.: 16.7 ccm Stickstoff (10.5°, 755 mm). — 0.1383 g Sbst.: 20.7 ccm Stickstoff (12°, 752 mm). — 0.1400 g Sbst.: 13.20 ccm Salzsäure (0.08652 N) (Kjeldahl).

$C_4H_{11}ON$. Ber. N 15.74. Gef. N 16.50, 17.60, 16.03.

Die Ueberführung in Diäthylamin durch Reduction ist schon in der ersten Abhandlung beschrieben und durch Analysen belegt worden.

Gegen Lakmus und Phenolphthaleïn reagirt die Base nur schwach alkalisch, und es genügen schon wenige Tropfen verdünnte Säure, um die Alkalinität selbst grösserer Mengen aufzuheben. Die Lösung vermag Blei-, Kupfer-, Zink- und Aluminium-Salze zu fällen, dagegen nicht Magnesium-, Kobalt- oder Nickel-Salze. Den meisten Metallsalzen gegenüber verhält sich Diäthylhydroxylamin als starkes Reduktionsmittel; es werden sofort reducirt: Bichromat, Silbernitrat, Permanganat, Kupfersalze (zu Oxydul), Fehling'sche Lösung und Quecksilberchlorid (zu Kalomel und metallischem Quecksilber).

Das salzsaure Salz wurde nur schwierig krystallinisch erhalten²⁾, indem die Base in einem Exsiccator direct der Einwirkung von Salzsäuregas ausgesetzt wurde. Das zuerst sich bildende feste Salz wurde binnen Kurzem wieder flüssig, erstarrte aber, als es über Aetzkali gestellt wurde. Es wurde schliesslich auf Thon gestrichen, abermals mehrere Tage über Aetzkali aufbewahrt und möglichst rasch analysirt. Es bildet weisse krystallinische Schuppen und schmilzt unscharf bei 55–65°. Die Chlorbestimmung fiel zu niedrig aus, was wohl der enormen Hygroskopicität der Substanz zuzuschreiben ist:

0.0692 g Sbst.: 0.0714 g AgCl.

$C_4H_{11}ON.HCl$. Ber. Cl 28.22. Gef. Cl 25.51.

4. Das Triäthylhydroxylammoniumjodid. Man bringt äquimolekulare Mengen von Jodäthyl und Diäthylhydroxylamin in einen wohlverstopften Erlenmeyer-Kolben und lässt mehrere

¹⁾ Es stand mir nur ein ziemlich kurzer Verbrennungsofen zu Gebote, sodass Aethylen oder Aldehyd leicht hätten unverbrannt entweichen können. Uebrigens haben Dunstan und Goulding die freie Base nicht analysirt.

²⁾ Dunstan und Goulding haben dieses Salz nicht zu erhalten vermocht; dagegen haben sie das neutrale Oxalat beschrieben.

Tage bei möglicher Kälte im Dunkeln ruhig stehen. Es bildet sich ein von langen, zugespitzten Nadeln durchschossener Krystallkuchen, der gewöhnlich gelblich gefärbt ist. Das Salz wurde mehrere Tage auf Thon im Exsiccator getrocknet, da es äusserst hygroskopisch ist:

0.1942 g Sbst.: 0.1853 g Ag J.

$C_6H_{15}ON.HJ$. Ber. J 51.74. Gef. J 51.56.

Das Salz erweicht bei etwa 40°, ohne zu schmelzen; bei 75° ist es flüssig, aber von Jod stark gefärbt. Es ist in Wasser, Alkohol und Chloroform ungewein löslich, lässt sich aber aus Letzterem gut umkrystallisiren; in Benzol, Aether und Ligroin ist es unlöslich. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer; beim Erwärmen wird es unter Autoreduction zersetzt:



Das Salz wurde mittels Reduction durch Zinkstaub und Essigsäure in Triäthylamin übergeführt, 2.7 g ergaben 1.2 g umkrystallisiertes Triäthylaminhydrochlorat. Es berechnen sich 1.5 g. Identificirt wurde es sowohl durch qualitativen Nachweis der Abwesenheit primärer und secundärer Base, sowie durch die Analyse:

0.0778 g Sbst.: 0.0818 g AgCl. — 0.0855 g Sbst.: 0.0892 g AgCl.

$C_6H_{15}N.HCl$. Ber. Cl 25.74. Gef. Cl 25.99, 25.79.

Hierdurch ist unzweifelhaft nachgewiesen, dass hier thatsächlich ein am Stickstoff dreimal alkylirtes Derivat vorliegt.

5. Das Triäthylloxamin. Nach vielen vergeblichen Versuchen musste auch ich schliesslich die umständliche Methode von Dunstan und Goulding anwenden, um aus dem jodwasserstoffsäuren Salz die freie Base zu gewinnen. Das Jodid wird mit Silberulfat umgesetzt, das entstandene Sulfat mit Baryt zersetzt und die abfiltrirte Lösung zuerst auf dem Wasserbade, schliesslich im Exsiccator verdampft. Dunstan und Goulding wenden überschüssigen Baryt an und fällen dann mit Kohlensäure; dagegen habe ich die genau berechnete Menge angewandt. Vielleicht erklärt es sich so, dass sie eine feste, ich aber eine flüssige Verbindung erhielt.

Das Triäthylloxamin ist nicht flüchtig, sondern wird beim Erhitzen zersetzt. Es ist in Wasser ungewein löslich, sehr wenig in Chloroform, garnicht in Aether. Fehling'sche Lösung wird erst beim Kochen reducirt. Die Base selbst ladet sehr wenig zur Analyse ein. Dagegen ist das Chloroplatinat leicht darzustellen und zu reinigen. Dunstan und Goulding haben dieses Salz aus Alkohol-Aether ausgefällt und wasserfrei gefunden. Ich habe das Salz in wässriger Lösung bereitet, langsam im Exsiccator auskrystallisiren lassen und dann einmal umkrystallisirt. Es bildet schöne orange Prismen, die voll-

kommen durchsichtig und anscheinend monoklin sind. So dargestellt, enthält es aber zwei Moleküle Krystallwasser:

0.3301 g Sbst.: 0.0932 g Pt.

$(C_6H_{15}ON)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Ber. Pt 28.6. Gef. Pt 28.2.

Das Salz wurde an der Luft auf Thon getrocknet. Eine andere Probe wurde zerrieben und etwa zwei Wochen über Chlorcalcium aufbewahrt. Es erwies sich dann als wasserfrei:

0.2843 g Sbst.: 0.0716 g Pt.

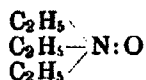
$(C_6H_{15}ON)_2 \cdot H_2PtCl_6$ Ber. Pt 30.20. Gef. Pt 30.56.

168. Arthur Lachman: Ueber das Bewad'sche Triäthylaminoxyd.

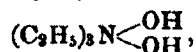
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der University of Oregon.]
(Ringg. am 30. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Wolfenstein.)

Aus den in der vorangehenden Mittheilung erwähnten Gründen ist es mir nicht möglich, die ursprünglich geplante ausführliche Untersuchung über das Bewad'sche Triäthylaminoxyd fortzusetzen; um aber den mit den Aminoxyden beschäftigten Forschern einige Mühe und Zeit zu ersparen, wird eine Mittheilung meiner Darstellungsmethode und sonstigen Beobachtungen vielleicht willkommen sein.

Wie in der vorangehenden Abhandlung dargethan ist, haben Dunstan und Goulding höchst wahrscheinlich ein Isomeres dieser Bewad'schen Verbindung entdeckt. Bewad selbst hat seine Verbindung analysirt und durch Reduction zu Triäthylamin die Bindungsart der drei Aethylgruppen nachgewiesen. Dasselbe haben Dunstan und Goulding mit den von ihnen entdeckten Körpern gethan, sodass es nach den bis jetzt mitgetheilten Erfahrungen zwei Substanzen genau derselben Constitution



gibt. In der That besitzen diese beiden Verbindungen grundverschiedene Eigenschaften. Allerdings bleibt die thatsächliche Identität der Zusammensetzung noch schärfer zu beweisen, obwohl diese Constatirung dritterseits nur zur Verstärkung der Gewissheit beitragen kann. Die nächstliegende Annahme, die Dunstan-Goulding'sche Verbindung sei ein Aminoxydhydrat:



während der älteren Verbindung die wirkliche-Aminoxydformel zukommt, wird dadurch widerlegt, dass beide Körper aus Halogen-

wasserstoffsalzen, also aus Substanzen genau gleicher Constitution, durch Basen in Freiheit gesetzt werden. Die Aufklärung der Isomerie steht demnach noch aus.

Darstellung des Triäthylaminoxys.

Wie schon vor einiger Zeit mitgetheilt wurde¹⁾, erhält man bei der Darstellung des Triäthylaminoxys eine weit bessere Ausbeute, auf Nitroäthan berechnet, wenn man die von Bewad²⁾ empfohlene Menge Zinkäthyl (nämlich ein Molekül) verdoppelt. Zwar giebt Bewad an, dass unter solchen Umständen kein Triäthylaminoxid, sondern ein neutraler Körper entsteht; darin befindet sich aber Bewad im Irrthum, denn ich erhielt immer vorzügliche Ausbeuten an Aminoxyd und fand keine Spur des zweiten Körpers. Da nun ferner das Zinkäthyl, nach der von mir angegebenen Methode³⁾, ein bei Weitem leichter darzustellender Körper als das Nitroäthan ist, so empfiehlt es sich auch aus ökonomischen Rücksichten, das Nitroäthan auf Kosten des Zinkäthyls auszunutzen. Zu erwähnen bleibt aber, dass unter solchen Umständen das von Bewad beschriebene Additionsproduct nicht zur Ausscheidung gelangt; zu dessen Darstellung ist also die ursprüngliche Anordnung beizubehalten.

In einen mit Kohlensäure gefülltem Halbliterkolben giebt man 150 g Zinkäthyl und etwa 200 ccm trocknen Aether⁴⁾. Nach Zugabe der entsprechenden Menge Nitroäthan (46 g) verschliesst man den Kolben mit Korkstopfen und Steigrohr, welches Letztere zu einer nicht zu engen Capillare auszuziehen ist, da es sich leicht verstopft. Vorsichtshalber lässt man über Nacht in Wasser stehen (einmal ist mir ein Kolben in die Luft gegangen), und stellt dann den Kolben an einen dunklen, kühlen Ort hin. Der Verlauf der Reaction lässt sich durch eine gleichzeitig erfolgende Farbenveränderung leicht verfolgen. Beim ersten Vermischen tritt sofort eine ziemlich intensive Gelbfärbung auf, welche allmählich verblasst. Nach etwa 14—16 Tagen ist die Flüssigkeit fast farblos und dann zur Weiterverarbeitung bereit. Es empfiehlt sich, etwa einmal täglich den Kolben umzuschwenken, um einen nicht unerheblichen, amorphen, weissen Boden-

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 21, 435.

²⁾ Diese Berichte 21, Ref. 479; 22, Ref. 250.

³⁾ Eine kurze Beschreibung dieser Methode befindet sich im Amer. Chem. Journ. 19, 410. Eine ausführliche Mittheilung soll demnächst erscheinen.

⁴⁾ Nach Squibb (das Citat ist mir entfallen) kann man Aether mittels Chlorcalcium vollständig entwässern. Ich habe diese Methode seit Jahren gebraucht und vorzüglich gefunden. Wendet man Aether vom Volumgewicht 0.720 g an, so ist die Entwässerung in einer Woche vollendet, und zum Gebrauch nur abzufiltriren. Man kann sich auf diese Weise leicht grosse Mengen Aethers in trockenem Zustande vorrätbig halten.

satz zu vertheilen. Zur Isolirung des Triäthylaminoxys giebt man nun in den Kolben etwa 300 ccm Aether und giesst das Gemisch langsam, unter tüchtigem Umrühren und Abkühlen, in folgende Lösung: Ammoniumsulfat 250 g, Ammoniakflüssigkeit 100 ccm, Wasser 500 ccm. In dieser Lösung ist das sofort ausgeschiedene Zinkhydroxyd leicht löslich; diese Methode ist deshalb bei allen Zinkäthylsynthesen sehr zu empfehlen¹⁾. Zum Schluss schüttelt man im Scheidetrichter tüchtig durch und äthert den Rückstand noch einmal aus. Die vereinigten Auszüge werden mehrere Male mit Salzsäure extrahirt, um sicher alle Base dem Aether zu entziehen; aus dem Aether kann man durch Verdunsten etwa 7 g Nitroäthan zurückgewinnen. Die salzsaure Lösung wird dann 4—5 Stunden auf dem Wasserbade eingedampft. Diese letztere Behandlung ist bei Leibe nicht zu unterlassen; sonstigen Falls geht in die gewünschte Base ein Körper über, welcher bei der Destillation den totalen Zerfall des Aminoxyds (wie es scheint, katalytisch) verursacht. Ich habe diese Erfahrung auf Kosten von 40 g der werthvollen Base gemacht. Durch die lange Erwärmung mit überschüssiger Säure wird dieser Körper zerstört.

Das dunkelgefärbte Hydrochlorat bringt man in überschüssige, starke Natronlauge und äthert aus, sobald die Flüssigkeit sich genügend abgekühlt hat. Die Hauptmenge des Aminoxyds schwimmt direct auf der Lauge und die geringe, noch in Lösung befindliche Menge wird durch zweimaliges Ausäthern leicht gewonnen. Man trocknet über Pottasche oder Aetzkali, destillirt den Aether vorsichtig ab (die Base ist mit Aether flüchtig) und fractionirt den Rückstand zwei bis drei Mal. Die Ausbeute an reinem Triäthylaminoxyd beträgt etwa 30 g, statt 72 g berechnet (42 pCt. der Theorie). Berücksichtigt man das zurückgewonnene Nitroäthan, so erhöht sich die Ausbeute auf 48 pCt.

Eigenschaften des Triäthylaminoxys.

Leider habe ich im Anfang andere Ziele verfolgt, als das Triäthylaminoxyd selbst näher zu beschreiben, und da ich später die Hauptmenge meines kostbaren Materials verloren habe, bietet sich jetzt keine Gelegenheit mehr, das Versäumte nachzuholen. Daher kann ich nur Bruchstücke beitragen; das Wenige wird aber vielleicht Anderen nützlich sein.

¹⁾ Der Hauptvorthail dieser Methode liegt in der bedeutend geringeren Wärmemenge, welche bei der Zersetzung des Zinkäthyls frei wird. Sie ist in allen Fällen zu gebrauchen, in welchen das gesuchte Product von Ammoniak nicht angegriffen wird und in Wasser nicht übermässig löslich ist. Letzterer Umstand verbietet ihre Anwendung beim Diäthylhydroxylamin.

Analyse. Das zu diesem Zwecke gebrauchte Material war frisch destillirt, farblos und vom richtigen Siedepunkt. Immerhin lieferte die Stickstoffbestimmung nach Dumas zu hohe Zahlen.

0.1865 g Sbst.: 15.6 ccm N (15.5°, 751 mm). — 0.1092 g Sbst.: 13.0 ccm N (18°, 746 mm).

C_8H_9ON . Ber. N 12.00. Gef. N 13.21, 13.52.

Es sei erwähnt, dass die Abwesenheit von Stickoxyden besonders festgestellt wurde. Das Triäthylaminoxid scheint sich demnach gerade wie das Diäthylhydroxylamin zu verhalten, und wohl wahrscheinlich aus demselben Grunde.

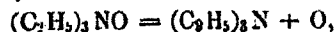
Während aber das Diäthylhydroxylamin nach Kjeldahl-Krüger die berechnete Menge Ammoniak lieferte, treten bei dem Aminoxid sofort Stickoxyde auf, wenn die Chromsäure einzuwirken beginnt. Diese Oxyde sind durch Geruch, Aussehen und Jodkaliumstärkepapier identificirt worden. Daher wurde nach dieser Methode viel zu wenig Stickstoff gefunden.

Ber. N 12.00 Gef. N 7.00.

Es ist die Thatsache von einiger Wichtigkeit in Bezug auf die Haftenergie des Sauerstoffs.

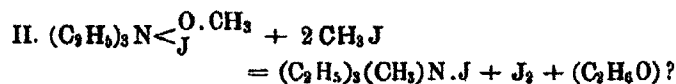
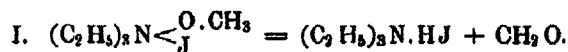
Salzsaures Salz. Versucht man durch Verdunsten berechneter Mengen Base und Salzsäure das salzsaure Salz zu erhalten, so verbleibt selbst nach peinlichster Vorsicht und mehrwöchentlichem Verweilen im Exsiccator nur ein gummiartiger Rückstand. Dampft man dagegen, wie in der Bewad'schen Vorschrift, eine stark saure Lösung zur Syrupdicke ein und lässt dann im Exsiccator stehen, so erhält man zwar grosse, prismatische Krystalle, die jedoch ungemein zerfliesslich sind und so viel der sauren Mutterlauge einschliessen, dass sie zur Analyse ungeeignet sind.

Verhalten in der Wärme. Das reine Aminoxid, wie schon früher mitgetheilt, ist unzersetzt flüchtig und besitzt bei 753 mm den corrigirten Sdp. 157—158°. Bei der oben erwähnten katalytischen Zersetzung wurde jedoch beobachtet, dass eine Fraction vom ungefähr richtigen Siedepunkt bei wiederholtem Destilliren schon unter 100° basische Dämpfe entwickelte, die sich wie Triäthylamin verhielten, während andererseits ein beträchtlicher Rückstand nunmehr verblieb, welcher nicht mehr ohne starke Zersetzung flüchtig war. Entwicklung von Sauerstoff konnte nicht beobachtet werden. Es scheint also, dass unter diesen Umständen das Triäthylaminoxid zwar nach folgender Gleichung in Triäthylamin und Sauerstoff zerfiel:



dass aber der Sauerstoff unter Bildung hochsiedender Oxydationsproducte verbraucht wurde.

Addition von Jodmethyl. Diese Reaction entwickelt binnen Kurzem soviel Wärme, dass das Gemisch zu sieden anfängt. Bringt man die Körper unter Kühlung zusammen und bewahrt einige Tage im Dunkeln auf, so wird viel Jod frei, und es bildet sich jodwasserstoffsäures Triäthylamin. Es entspricht dies den beiden Reactionen (unter Annahme vorangehender Addition)¹⁾:



Die erhaltene Menge Triäthylamin entsprach etwa 17 pCt. der nach Gleichung I berechneten; das freie Jod entsprach 32 pCt. der zweiten Gleichung. Leider wurde ich durch Krankheit an der Weiterführung dieser Reaction verhindert.

Condensationsreactionen. Triäthylaminoxyd wurde 7 Stdn. auf 170° mit Anilin und Phenylhydrazin erhitzt, ohne dass sich irgend eine Reaction nachweisen liess. Es weist dies auf eine ziemlich starke Haftenergie des Sauerstoffs hin.

Oxydations- und Reductions-Erscheinungen. Folgende Reactionen wurden mit einer Lösung des salzsauren Salzes ausgeführt.

Fehling'sche Lösung: sofort in der Kälte reducirt.

Ammoniakalisches Silbernitrat: beim Erwärmen Silberspiegel.

Jodwasserstoff wird nach kurzem Kochen nicht reducirt.

Bichromat, Permanganat: sofort reducirt.

Zinnchlorür: in saurer Lösung ohne Einwirkung.

Zinnchlorür: in alkalischer Lösung schwach reducirt.

Bromwasser: sofort entfärbt.

Eisenchlorid: ohne Einwirkung.

Quecksilberchlorid: ohne Einwirkung.

Natriumnitrit: giebt sofort Stickoxyd.

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, dass in der That das Bewad'sche Aminoxyd den Hydroxylaminen, speciell dem Diäthylhydroxylamin, sehr nahe verwandt sein muss. Dadurch wird die Isomerie mit dem Dunstan-Goulding'schen Triäthylloxamin nur räthselhafter. Zunächst muss aber durch einwandfreie Analysen beider Basen die Isomerie wirklich sicher gestellt werden.

¹⁾ Man vergleiche Bamberger und Tschirner, diese Berichte 82, 1882, wo unter ähnlichen Umständen bei dem Dimethylanilinoxid Formaldehyd direct nachgewiesen wurde.

169. Arthur Lachman: Ueber das fünfwerthige Stickstoffatom.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der University of Oregon.]
 (Eingeg. am 30. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Wolfenstein.)

Seit etwa fünf Jahren habe ich mich bemüht, die Valenzverhältnisse des Stickstoffs zu erforschen, ohne dass sich bis jetzt eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen Erlangtem und Erhofftem gezeigt hätte. Zum Theil liegt dies in den erheblichen experimentellen Schwierigkeiten; wenn man aber weiter ohne jegliche Assistenz ist und fast alle nöthigen Präparate selbst darstellen muss, ferner mit Berufspflichten überhäuft ist, so schreitet eine Untersuchung nur langsam vorwärts. Und so hätte ich mich auch heute nicht an eine unvollständige Veröffentlichung gewagt, wenn nicht die Broschüre von Dr. E. Wedekind: »Zur Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs« (Leipzig 1899), mir eben unter die Hände gekommen wäre. Da nun Dr. Wedekind seine Schlussfolgerungen zum Theil auf einige meiner Versuche stützt, scheint es angezeigt, über die mich leitenden theoretischen Betrachtungen im Zusammenhang zu berichten. Wedekind hat sich hauptsächlich mit dem Problem der Raumerfüllung um das fünfwerthige Stickstoffatom beschäftigt; es leuchtet aber ein, dass hierdurch keine weitere Einsicht in die Natur der Fünfwerthigkeit selbst gewonnen wird, da eben die Bildung eines fünfwerthigen Derivates als chemisch möglich angenommen wird. Weit wichtiger ist die von Wedekind nur gestreifte Frage, inwiefern zwei negative Radicale (bezw. Atome) am selben Stickstoffatom haften können, wie weiter unten ausgeführt werden wird.

Ueber die Umstände, welche für die Fünfwerthigkeit
 des Stickstoffs maassgebend sind.

Versucht man nun zu erwägen, unter welchen Umständen die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs überhaupt zur Erscheinung kommt, so zeigt sich als erstes Hauptmoment Folgendes: Es giebt kein fünfwerthiges Stickstoffderivat, bei dem alle fünf Radicale von gleichem chemischem Charakter sind. Meine früheren Versuche, die ich seitdem öfters wiederholt habe, auf gewöhnlichen synthetischen Wegen einen Pentaäthylstickstoff¹⁾ darzustellen, sind sämtlich fehlgeschlagen. Hentschel²⁾ hat vor einiger Zeit einen Pentachlorstickstoff angekündigt, später aber erwies sich die Verbindung als eine Lösung von Chlor in Trichlorstickstoff. Wedekind³⁾ und Aschan⁴⁾ haben sich vergeblich bemüht, zwei fünfwerthige Stick-

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 18, 372.

²⁾ Diese Berichte 30, 1437, 1792.

³⁾ Stereochemie S. 31.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 992.

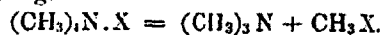
stoffatome direct zu verkuppeln: Vielmehr scheint es unbedingt notwendig, dass zur Erlangung der Fünfwertigkeit ein Stickstoffatom sich mit ein oder zwei Radicalen verbinden können muss, welche von chemisch entgegengesetztem Charakter sind, wie die übrigbleibenden.

Hier öffnet sich sofort ein Weg für die Experimentalerforschung des Themas. Denn man hat nur möglichst viele fünfwerthige Verbindungen darzustellen und den Grenzpunkt der Fünfwertigkeit bei immer grösser werdender Aehnlichkeit der Radicale aufzusuchen. Allerdings lässt sich das Problem leichter formuliren als ausführen. Erstens erweist sich die Temperatur von maassgebendem Einfluss auf die Werthigkeit einer bestimmten Stickstoffgruppierung; zweitens aber lässt sich bei vielen wichtigen Verbindungen die Werthigkeit ihrer Stickstoffatome überhaupt nicht auf einfachem Wege ermitteln. Vorstehende Erwägungen werden es begreiflich machen, weshalb die Experimentalbehandlung des Gebietes sich bisher so fragmentarisch gestalten musste. Ehe man an das Hauptproblem selbst gehen konnte, ehe sich eine eingehende Vertiefung auf diesem Specialgebiete überhaupt gelohnt hätte, galt es, das Gesamtgebiet in grossen Umrissen abzustecken und die Experimentalmethoden zu begründen.

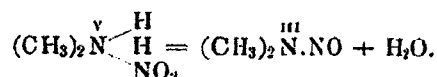
Ueber den Einfluss der Temperatur bei unzweifelhaft fünfwerthigen Verbindungen.

Die unzweifelhaft fünfwerthigen Stickstoffverbindungen umfassen die Ammoniumderivate, die Hydroxylamin- und die Hydrazin-Abkömmlinge. Unter diesen kann man aber eine Eintheilung einführen, je nachdem in ihnen ein oder zwei negative Radicale enthalten sind. Es sollen hier die obwaltenden Gesetzmässigkeiten nur qualitativ angedeutet werden; daher werden keine Versuchsdaten mitgetheilt werden, sondern nur die Resultate. Die nähere Begründung muss einer späteren Veröffentlichung überlassen sein.

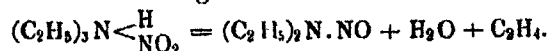
a) Verbindungen mit einem negativen Radical. Tetramethylammoniumhydroxyd wird schon bei Wasserbadtemperatur in dreiwertiges Trimethylamin und in Methylalkohol gespalten, während die durchaus analoge Spaltung des Tetramethylammoniumjodids erst oberhalb 360° erfolgt:



Jod ertheilt also dem fünfwerthigen Stickstoff eine weit grössere Beständigkeit, als es das Hydroxyl vermag. Anders liegt nun die Sache bei den salpetrigsauren Salzen der secundären Fettbasen. Wie bekannt, verlieren diese ungemein leicht Wasser, unter Bildung der Nitrosamine:



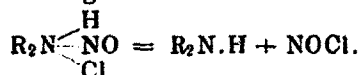
Hier geht ein fünfwerthiges Stickstoffatom fast schon bei gewöhnlicher Temperatur in ein dreiwertiges über, und zwar deshalb, weil das Radical der salpetrigen Säure (NO_2) die Grenzen des nöthigen Gegensatzes überschreitet. Ist zwar chemischer Gegensatz der anhaftenden Radicale die maassgebende Bedingung der Fünfwerthigkeit, so muss sich dieser Gegensatz zwischen engen Grenzen bewegen. Bei zu geringem, wie auch bei zu starkem Gegensatz, tritt Uebergang des fünfwerthigen in den dreiwertigen Zustand ein. Diese dritte Gesetzmässigkeit soll bei den Verbindungen mit zwei negativen Radicalen weiter erläutert werden. Auch wird sie durch das Verhalten der Nitrilbasen gegen salpetrige Säure gestützt; die Tendenz eines fünfwerthigen Nitrits, zu einem dreiwertigen Derivat gespalten zu werden, ist so gross, dass z. B. Triäthylaminnitrit zum grossen Theil eine Alkylgruppe abspalten muss, damit die Nitrosaminbildung zu Stande kommt:



Bei der Nitrosaminbildung zeigen sich ferner grosse Temperatureinflüsse. So bildet sich Diphenylnitrosamin schon bei 0° , während Diäthylnitrosamin eine geringe Erwärmung erfordert, und die Spaltung des reinen Triäthylaminnitrits geht erst bei etwa $80-100^\circ$ vor sich. Es muss erwähnt werden, dass auch stereochemische Einflüsse sich hier zu zeigen scheinen; denn während Dipropylaminnitrit sich normal verhält, zeigt die entsprechende Isopropylverbindung¹⁾ eine auffallende Beständigkeit. Es werden diese Verhältnisse zur Zeit untersucht.

Aus den angeführten Beispielen erhellt es, dass in der That der Temperatur ein bedeutender Einfluss einzuräumen ist, und es lässt sich ein viertes Gesetz aufstellen: Eine Temperaturerhöhung wirkt der Fünfwerthigkeit entgegen. Allerdings hätte sich dieses Gesetz leicht aus dem Verhalten wohl aller Elemente herleiten können, und es findet sich in dieser Beziehung nichts Besonderes beim Stickstoff vor.

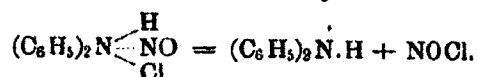
b) Verbindungen mit zwei negativen Radicalen. Verbindungen mit zwei negativen Radicalen sind nicht so selten, wie man aus den Darlegungen Wedekind's²⁾ vermuthen könnte. Die interessantesten Verhältnisse fand ich bei den Nitrosaminchlorhydraten vor. So zerfallen das von Renouf dargestellte salzsaure Dimethylnitrosamin, sowie das noch nicht beschriebene Salz des Diäthylnitrosamins beim Erwärmen auf 60° glatt in freie Base und Nitrosylchlorid:



¹⁾ v. d. Zande, Rec. trav. chim. 8, 207 (1888).

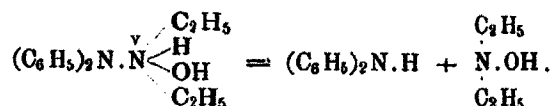
²⁾ Stereochemie S. 109.

Diphenylnitrosamin bildet kein isolirbares Hydrochlorat; lässt man aber unter geeigneten Bedingungen bei 0° Salzsäuregas darauf einwirken, so wird Nitrosylchlorid quantitativ abgespalten. Das zuerst gebildete fünfwerthige Salz zerfällt also spontan bei 0°:



Hieraus ersieht man ohne Weiteres, wie bei zunehmender Aehnlichkeit (in diesem Falle Negativität) der Radicale die Grenze der Existenzfähigkeit erheblich herabgedrückt wird.

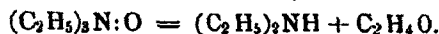
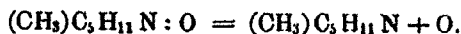
Analoge Verhältnisse finden sich vor bei dem von mir beschriebenen (vgl. vorstehende Abhandlung) Additionsproduct von Diphenylnitrosamin und Zinkäthyl. Es reagirt diese Verbindung zweifellos zuerst unter einfacher Ersetzung des Zinks durch Wasserstoff; die so entstandene fünfwerthige Verbindung zerfällt aber sofort in Diphenylamin und Diäthylhydroxylamin:



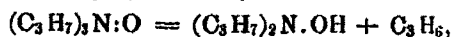
Man kann hieraus ferner schliessen, dass ein fünfwerthiges Stickstoffatom ungern mit einem anderen Stickstoffatom (ob drei- oder fünfwerthig) verbunden bleibt. Es entspricht dies den oben citirten Versuchen von Wedekind und von Aschan.

Die Aminoxyde.

Die Aminoxyde sind die einzigen Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen, von welchen es zweifellos feststeht, dass sie ein fünfwerthiges Stickstoffatom enthalten. Daher nehmen sie einen für die Theorie des Stickstoffs hervorragend wichtigen Platz ein. Aus den bisher bekannt gegebenen Zersetzungen der Aminoxyde lassen sich drei Arten der Reaction entnehmen. Es tritt einmal directe oder indirecte Abspaltung von Sauerstoff ein, wie beim Methylpiperidinoxid¹⁾ und Triäthylamin²⁾:



Andererseits bleibt aber der Sauerstoff mit dem Stickstoff verbunden; wie beim Tripropylaminnoxid³⁾:



¹⁾ Wolfenstein, diese Berichte 31, 1553.

²⁾ Dunstan und Goulding, Journ. chem. Soc. 75, 792 (1899).

³⁾ Mamlock und Wolfenstein, diese Berichte 33, 159.

und bei den in der vorangehenden Abhandlung beschriebenen Reactionen des Bewad'schen Triäthylaminoxids. Ferner zeigt sich eine bedeutende Additionsfähigkeit, wie besonders Bamberger und Tschirner¹⁾ beim Dimethylanilinoxid nachgewiesen haben. Dieser Körper bildet (mit Jodmethyl, schwefliger und salpetriger Säure, sowie mit Formaldehyd) Additionsproducte, welche nach demselben Typus gebaut sind:

$R_3N \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{X} \end{smallmatrix}$ (X ein negatives Radical). Diese kommen daher unter die Verbindungen mit zwei negativen Radicalen, und zeigen dementsprechend eine enorme Tendenz zum Zerfallen. Auf die erhaltenen Daten sei hingewiesen; die grosse Reactionsfähigkeit des Benzolcomplexes tritt hier noch hinzu.

Durch diese Betrachtungen wird, wie ich glaube, die Chemie der Aminoxyde theilweise aufgeklärt. Welchen Einfluss die kürzlich entdeckte Isomerie insbesondere auf die stereochemischen Verhältnisse des Stickstoffs auszuüben vermag, lässt sich heute noch nicht voraussagen. Eben beim Stickstoff muss die Theorie einer genauen Controlle durch das Experiment unterliegen, wegen des complicirten, grossentheils ohne Analogie dastehenden Verlaufs seiner Reactionen.

Die Nitrokörper.

Bei den Nitrokörpern steht man vor einem noch fast ungelösten Problem. Für diese Verbindungen sind nach unseren gewöhnlichen Anschauungen zwei Structurmöglichkeiten vorhanden:



welche sich unter Anderem auch in der Valenz des Stickstoffs unterscheiden. Durch den Vergleich dieser beiden Formeln in Bezug auf die zu erwartenden Reactionen mit Zinkäthyl habe ich mit ziemlicher Sicherheit ableiten können²⁾, dass beide unter den bekannten Verbindungen vertreten sind; dass z. B. Nitroäthan die Formel $C_2H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$

besitzt, während dem Nitrobenzol die Constitution $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ zukommt. Diese Folgerungen beruhen allerdings auf einer einzigen Reactionsbestimmungsart und sind durch möglichst verschieden gewählte Reactionen noch näher zu begründen. Vorläufig giebt es noch keine weiteren Anhaltspunkte. Versuche in dieser Richtung sind schon seit einiger Zeit im Gange und es soll darüber später berichtet werden.

¹⁾ Ibid. 32, 1882.

²⁾ Amer. Chem. Journ. 21, 440 (1899).

Zusammenstellung.

Die oben erkannten Gesetzmässigkeiten seien zum Schluss an einander gestellt:

1. Die fünf Valenzen sind unter sich nicht gleichwerthig.
2. Eines, resp. zwei der anhaftenden Radicale müssen den übrig bleibenden chemisch entgegengesetzt sein.
3. Dieser Gegensatz darf weder zu stark noch ungenügend sein; sonstigenfalls tritt Verminderung der Valenz ein.
4. Temperaturerhöhung wirkt der Fünfwerthigkeit entgegen.
5. Verbindungen mit zwei negativen Radicalen sind äusserst reactionsfähig.
6. Die Aminoxyde sind für die Valenzfrage wichtig.
7. Es giebt Nitroverbindungen (z. B. das Nitroäthan), welche fünfwerthigen Stickstoff enthalten.

Bei vorstehenden Erwägungen habe ich mich absichtlich stereochemischen Speculationen ferngehalten; nicht weil ich deren Bedeutung unterschätze, sondern weil ich mich damit noch nicht experimentell beschäftigt habe. Ich glaube aber, dass meine Resultate in dieser Beziehung vielleicht wichtig sein können, und es steht jedem Interessenten frei, sie zu benutzen und auszudehnen.

Eugene (Oregon), im März 1900.

170. Clemens Winkler: Ueber die Darstellung von Schwefelwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffwasser.

(Eingegangen am 4. April.)

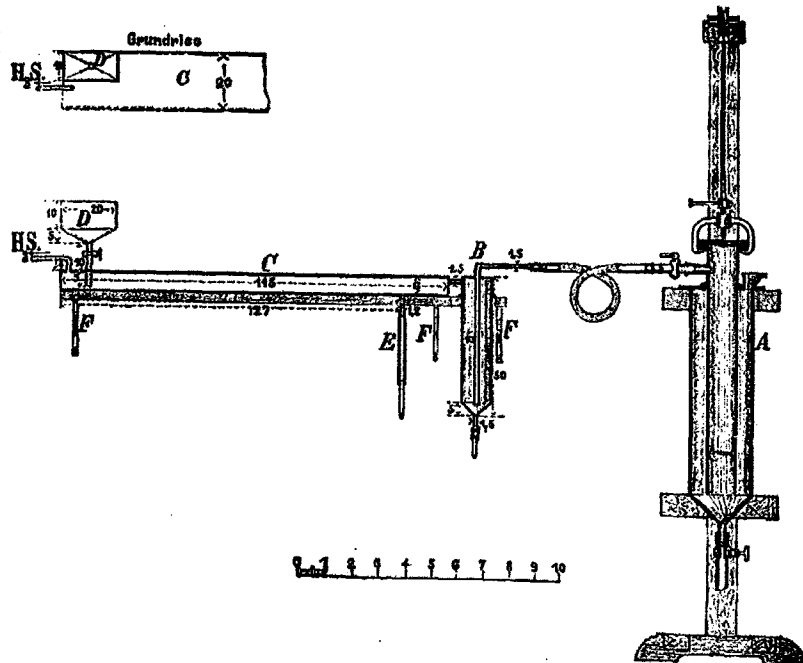
Nach vielverbreiteter Ansicht mangelt es noch immer an einem Apparat, der das bei anorganisch-chemischen und analytischen Arbeiten vielgebrauchte Schwefelwasserstoffgas in grösserem Maassstabe ungefährlich zu entwickeln gestattet. Nach wie vor bedient man sich selbst in neuingerichteten Laboratorien zur Darstellung dieses Gases des Kipp'schen Apparats und stellt denselben in einer dem Bedarf entsprechenden Anzahl von Exemplaren auf, deren Instandhaltung dann mit mancherlei Lästigkeiten verbunden ist.

Der seit 20 Jahren von mir benutzte Schwefelwasserstoff-Entwicklungsapparat entspricht allen Anforderungen, scheint aber auffallend wenig bekannt zu sein, obwohl ich ihn früher beschrieben habe¹⁾.

¹⁾ Clemens Winkler, Zeitschr. f. analytische Chemie 21, 366.

Ich folge einer mehrfach und von verschiedenen Seiten an mich ergangenen Aufforderung, indem ich nachstehend nochmals kurz auf ihn hinweise und dabei die Beschreibung einer neuerdings mit ihm verbundenen Vorrichtung zur Darstellung von gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser anfüge, welche Letztere sich ebenfalls vorzüglich bewährt hat. Zur besseren Erläuterung möge nachstehende Abbildung beigegeben werden.

Die eingezeichneten Maße sind Centimeter. $\frac{1}{20}$ der natürl. Größe



- A. Schwefelwasserstoffapparat.
- B. Waschgefäß. Inhalt: ca. $3\frac{1}{2}$ l.
- C. Schwefelwasserstoffwasserapparat. Inhalt des Kartens: 17,4 l.
- D. Wasserbehälter. Inhalt: $2\frac{1}{2}$ l.
- E. Abfüllschlauch.
- F. Eisenträger.

A ist der bereits früher beschriebene Schwefelwasserstoffentwickler, aus zwei bleiernen Cylindern bestehend. Der innere dieser Cylinder ist unten offen, besitzt aber etwas oberhalb seiner Mündung einen durchlochten Boden, auf welchem die 5 kg betragende Schwefeleisenfüllung ruht. Die obere Mündung wird durch eine mit Kautschukliederung versehene, aufschraubbare Eisenplatte gasdicht verschlossen; der Austritt des entwickelten Gases erfolgt durch einen seitlich angebrachten, mit Hahn versehenen Bleirohrstutzen. Mittels Kette und Sperrrad lässt sich dieser Cylinder in die zur Gasentwicklung

dienende Säure einsenken oder bis nahe zum Flüssigkeitsspiegel emporheben, so jedoch, dass seine untere Mündung stets hydraulisch geschlossen bleibt.

Der äussere, weitere Cylinder dient zur Aufnahme von 16 L verdünnter Schwefelsäure, wie sie durch Verdünnen von 2 L Schwefelsäure mit 14 L Wasser erhalten wird. Die Säure wird durch den seitlichen Trichteransatz eingegossen und zur Erlangung eines Geruchverschlusses mit wenig Oel oder Petroleum bedeckt; die daraus entstehende Eisenvitriollösung kann, wenn Neufüllung des Apparats nöthig wird, durch den am Boden des Cylinders befindlichen, mit eiserner Klemmschraube versehenen weiten Gummischlauch unmittelbar in die Schleuse abgelassen werden, worauf man das Schwefeleisen von oben durch einen aus der Wasserleitung zugeführten Wasserstrahl abspülen und nach Erforderniss ergänzen kann.

Wenn der Apparat in Gang gesetzt werden soll, so hat man nur den Schwefeleisencylinder in den Säurecylinder einzusenken und den am seitlichen Abzugsrohr befindlichen Haupthahn zu öffnen. Die eigentliche Entnahme des Gases erfolgt an der Verbrauchsstelle durch kleinere Vertheilungshähne, doch müssen diese gänzlich geöffnet werden und dürfen nicht zur Regulirung des Gasstromes dienen. Man bewirkt Letztere vielmehr dadurch, dass man an jedem Vertheilungshahn ein etwa 15 cm langes Stück starken Gummischlauchs ansetzt und dieses mit Schraubenquetschhahn versieht. Es empfiehlt sich, das Gas langsam, Blase um Blase, in die damit zu behandelnde Flüssigkeit einzuführen und die dabei verwendete Glasröhre zwar dicht über dem Boden des Gefässes ausmünden, nicht aber auf demselben aufsitzen zu lassen. Der Gasstrom erhält sich dann beliebig lange bei vollster Gleichmässigkeit, auch wenn gleichzeitig eine grössere Anzahl von Fällungen vorzunehmen ist, denn es steht das Gas unter dem Druck einer etwa 70 cm hohen Flüssigkeitssäule. Will man die Gasentwicklung unterbrechen, so schliesst man Vertheilungshahn und Haupthahn ab und windet den Schwefeleisencylinder empor. Das durch Nachentwicklung entstehende Gas gelangt dann darin zur Ansammlung, aber der Flüssigkeitsdruck ist aufgehoben und damit jede Gefahr beseitigt.

Der Druck, unter welchem das Gas während der Benutzung des Apparats steht, gestattet, fortlaufend ein vollkommen gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser herzustellen. Zu dem Ende führt man das Gas zunächst durch den unten mit Gummischlauch und Glasstabverschluss versehenen bleiernen Cylinder B, in welchem es, auch wenn keine Waschflüssigkeit vorgeschlagen wird, alle mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen absetzt, also genügende Reinigung erfährt, und lässt es sodann in den flachen, bleiernen Kasten C treten, der bis zur halben Höhe mit destillirtem Wasser gefüllt wird und auf einer

hölzernen, von den eisernen Stützen *F* getragenen Console horizontal aufricht. Das darin befindliche Wasser erleidet in kurzer Zeit Sättigung mit Schwefelwasserstoff und kann dann nach Bedarf durch den mit Glasstabverschluss versehenen Schlauch *E* in gläserne Aufbewahrungsflaschen abgelassen werden. Hat man ein bestimmtes Volumen desselben, beispielsweise 1 L, abgezogen, so giebt man dafür sofort ein gleiches Volumen reinen Wassers in das Gefäß *D* und lässt es von da in den Kasten einfließen, wobei natürlich der Hauptbau des Entwicklers vorübergehend geschlossen werden muss. So erhält sich der Flüssigkeitsstand im Absorptionskasten stetig auf gleicher Höhe und man hat jeder Zeit einen beträchtlichen Vorrath von Schwefelwasserstoffwasser zur Verfügung, welches so stark mit dem Gase beladen ist, dass es beim Schwenken der Aufbewahrungsflasche deren Stopfen abwirft. Dasselbe ist ein sehr brauchbares Reagens und erweist sich namentlich für Zwecke der qualitativen Analyse geeigneter als das Gas, denn dieses wird von kleinen Flüssigkeitsmengen, wie sie hier in Betracht kommen, nur sehr mangelhaft aufgenommen.

Die vorbeschriebenen Apparate werden in vorzüglicher Ausführung von der Bleiwaarenfabrik der Königl. Sächs. Hüttenwerke in Halsbrücke bei Freiberg, Sachsen, geliefert, und zwar kostet der Schwefelwasserstoffentwickler mit voller Ausrüstung etwa 200 *M.*, der Apparat zur Darstellung von Schwefelwasserstoffwasser 75 *M.*

Freiberg, Sachsen, Laboratorium der Königlichen Bergacademie,
3. April 1900.

171. L. Vanino und E. Uhlfelder: Ueber organische Peroxyde.

(IV. Mittheilung über organische Peroxyde.)

[Mittl. aus dem chem. Labor. der kgl. Academie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. März.)

Monochloracetylperoxyd, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$.

Acetylperoxyd, von Brodie¹⁾ entdeckt, von Nef²⁾ näher untersucht und analysirt, explodirt bekanntlich ähnlich dem Chlorstickstoff. Das von Vanino und E. Thiele³⁾ dargestellte Phenylacetylperoxyd dagegen ist vollständig ungefährlich. Es schien uns nun von Interesse, zu ermitteln, ob das Vorhandensein von Halogenen in der Acetyl-

¹⁾ Brodie, Ann. d. Chem., Suppl. III, 211.

²⁾ Ann. d. Chem. 298, 287.

³⁾ Vanino und E. Thiele, diese Berichte 29, 1727.

gruppe die Beständigkeit des Peroxydes erhöht oder herabdrückt, und wir versuchten daher die Bildung von Monochlor- und Trichlor-Acetylperoxyd, welche bis jetzt nicht bekannt sind.

Behufs Darstellung benutzten wir das s. Z. von v. Pechmann und Vanino ¹⁾ angegebene Verfahren, welches darin besteht, dass man die Säurechloride bei Gegenwart von Basen mit Wasserstoff-superoxyd behandelt. Bei der Bereitungsweise des Monochloracetylperoxyds hat sich nun gezeigt, dass an Stelle von Natronlauge auch zweckmäßig Pyridin oder Natriumacetat ²⁾ Anwendung finden kann, und gerade letzteres Salz hat sich als besonders brauchbar erwiesen, weil es genügend stark alkalisch wirkt, um das Chlorid zu zersetzen, ohne gleichzeitig das entstandene Peroxyd zu zerstören. Eine Hauptbedingung bei der Darstellung des genannten Productes ferner ist gute Kühlung, kräftiges Schütteln oder Rühren und endlich gutes Auswaschen des Niederchlages mit Eiswasser, um ihn von den fest anhaftenden letzten Antheilen der Base vollständig zu befreien. Wir haben in dieser Weise mit meist 20 g Monochloracetylchlorid experimentirt und dieselben mit dem doppelten Quantum der berechneten Menge 3-procentiger Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt.

Monochloracetylperoxyd krystallisirt in feinen Nadeln, löst sich in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Gasolin, kann jedoch durch Ausfällen mit Gasolin nicht mehr gewonnen werden.

Es explodirt durch Druck oder Schlag mit colossaler Gewalt, verpufft dagegen nur schwach beim Erhitzen auf dem Platinblech. Erstere Eigenschaft hat es mit dem Acetylperoxyd gemein, durch letztere unterscheidet sich dasselbe von ihm. Mit concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure erfolgt keine Explosion; mit Aluminium gemischt, detonirt der Körper unter Feuererscheinung; gemengt mit Bleisuperoxyd oder Schwefel, bezw. chlor-saurem Kalium explodirt es in der heftigsten Weise. Mit Bleisuperoxyd gemischt der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs ³⁾ ausgesetzt, erfolgt ebenfalls starke Detonation. Wie Acetylperoxyd ist es ein kräftiges Oxydationsmittel, Jodkaliumstärkepapier wird sofort gebläut und nach kurzer Zeit wieder entfärbt, in Folge weiterer Oxydation zu Jodsäure. Silber wird geschwärzt. Es ist unbeständig und erleidet selbst im Exsiccator eine allmähliche Zersetzung, wobei sich ein starker Ozongeruch bemerkbar macht. Trotz dieser Unbeständigkeit gelang es, eine kleine Menge im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz zu bringen und den Chlorgehalt nach Carius zu bestimmen.

¹⁾ H. v. Pechmann und L. Vanino, diese Berichte 27, 1510.

²⁾ Vanino und E. Thiele, diese Berichte 29, 1724.

³⁾ Vanino und Hauser, Notiz über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bleisuperoxyd. Diese Berichte 33, 625.

0.1541 g Sbst.: 0.2271 g AgCl.

$C_4H_2Cl_2O_4$. Ber. Cl 37.96. Gef. Cl 37.96.

Von einer Elementaranalyse musste wegen der starken, explosiven Wirkung der Substanz abgesehen werden, doch liess sich der Schmelz- und Zersetzungs-Punkt ermitteln. Es schmilzt ruhig bei 36° und zersetzt sich unter Gasentwicklung erst bei ca. 85° ohne Explosionserscheinung.

In ganz entsprechender Weise wie das Monochloracetylchlorid behandelten wir das Trichloracetylchlorid mit Wasserstoffsperoxyd und Natriumacetat. Das Trichloracetylperoxyd entstand jedoch nur in so geringer Menge und zersetzt sich so äusserst rasch, sodass keine eingehenderen Untersuchungen vorgenommen werden konnten. Dass jedoch ein solches vorlag, zeigte sich deutlich am Ozongeruch, sowie an der Fähigkeit, auf dem Platinblech zu verpuffen. Durch Schlag oder Reiben mit einem harten Gegenstand konnte jedoch keine explosionsartige Zersetzung wahrgenommen werden.

m-Nitrobenzoylperoxyd, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Die Darstellung dieser Nitroverbindung wurde zuerst von Brodie¹⁾ beschrieben. Er trug zu diesem Zwecke in der Kälte Benzoylsperoxyd in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.505 ein. Vanino²⁾ zeigte vor einigen Jahren, dass sich die Reaction auf dem Wasserbade ohne Gefahr zur Ausführung bringen lässt. Die neuerdings angestellten Versuche ergaben, dass die Umsetzung des Benzoylsperoxyds in Nitrobenzoylsperoxyd sich auch in einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung vollzieht. Bemerkenswerth ist dabei der Umstand, dass die Salpetersäure die heftige Reaction der Schwefelsäure auf Benzoylsperoxyd sehr beeinflusst. Während nämlich concentrirte Schwefelsäure Benzoylsperoxyd unter explosionsartiger Reaction zersetzt, löst sich das Superoxyd in einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure nur allmählich auf. In letzterem Falle bildet sich, wie in den beiden anderen³⁾, Metanitrobenzoylsperoxyd, da daraus beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge Metanitrobenzoesäure entsteht. Dasselbe Product wird erhalten, wie übrigens vorauszusehen war, durch Behandeln von Metanitrobenzoylchlorid mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung. Bei dieser neuen Darstellungsweise arbeitet man am besten in einer Lösung von Aceton und giesst dieselbe unter stetem Umrühren in die doppelte Menge des berechneten und mit Natronlauge bezw. Pyridin versetzten Wasserstoffsperoxydes. Ausbeute gegen 50 pCt. Die

¹⁾ Brodie, Ann. d. Chem., Suppl. III, 209.

²⁾ Vanino, diese Berichte 30, 2004.

³⁾ Nef, Ann. d. Chem. 298, 287.

Substanz lässt sich am zweckmässigsten aus Essigester umkrystallisieren, nicht aus Alkohol, welcher überhaupt, wie wir verschiedene Male erfahren mussten, als ein nicht geeignetes Krystallisationsmittel bei Superoxyden bezeichnet werden muss, da er nach längerer Einwirkung eine zersetzende Wirkung auf die Superoxyde ausübt. Der Schmelzpunkt wurde übereinstimmend mit Nef, der ebenfalls Essigester als Krystallisationsmittel benutzte, bei 139° gefunden. Bei einem Versuch, das Chlorid in Alkohol gelöst anzuwenden statt in Acetonlösung, wurde kein Superoxyd erhalten, sondern das Reactionsproduct erwies sich als Metanitrobenzoesäureäthylester, der als solcher durch Schmelzpunkt (46°), Lösungsverhältnisse und Stickstoffbestimmung identificirt wurde.

$C_9H_9NO_4$. Ber. N 7.18. Gef. N 7.6.

Ueber den Verlauf der Reaction werden wir uns in kürzester Zeit äussern.

Paranitrobenzoylsuperoxyd.

Paranitrobenzoylchlorid erleidet unter Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd nur bei Gegenwart von Pyridin eine analoge Umwandlung wie Metanitrobenzoylchlorid in Peroxyd. Bei Anwendung von Natronlauge bildet sich ausschliesslich Paranitrobenzoesäure, und es ist hiermit zum ersten Male bewiesen, dass unter Umständen bei der Darstellung von Superoxyden als Base zweckmässiger Pyridin als Natronlauge angewendet wird. Die Anordnung des Versuches ist im Uebrigen analog wie die bei der Darstellung des Metaproductes.

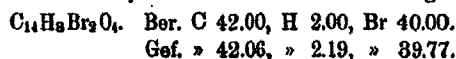
Das erhaltene Reactionsproduct wurde aus Essigester umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 151° . Es verpufft wie die meisten Peroxyde und ist im Gegensatze zu dem Metaproduct gelb.

Orthobrombenzoylsuperoxyd, $C_6H_4Br.CO.O.O.CO.C_6H_4Br$.

Um Halogensubstitutionsproducte des Benzoylsuperoxyds (Brom- und Jod-Benzoylsuperoxyd) darzustellen, können der Theorie nach zwei Wege eingeschlagen werden. Entweder man sucht genannte Halogene direct in das Superoxyd einzuführen oder man geht von dem schon bekannten Brombenzoylchlorid aus. Einige Versuche nach ersterer Methode, auch bei Gegenwart eines Ueberträgers wie Phosphor, führten nicht zum gewünschten Ziele. Nach unseren Erfahrungen lassen sich kleinere Portionen von Benzoylsuperoxyd gefahrlos in Brom eintragen, bei grösseren Quantitäten tritt heftige Reaction ein. Arbeitet man mit in Schwefelkohlenstoff gelöstem Benzoylsuperoxyd, so verläuft die Reaction ruhig; jedoch erhielten wir bei genannten Versuchen nicht das gewünschte gebromte Superoxyd, sondern das

Reactionsproduct bestand aus Brombenzoesäure bezw. Benzoesäure. Aehnlich wie Brom wirkt Jod. Um nun zu dem gewünschten Bromproduct zu gelangen, empfiehlt es sich, den letzteren, bereits ange deuteten Weg einzuschlagen. Die Darstellung geschieht nach folgendem Verfahren.

50 g Orthobrombenzoylchlorid wurden unter stetem Umrühren mittels eines geeigneten Rührers in ein Gemisch von 200 g auf 0° abgekühltem Wasserstoffsperoxyd und 50 ccm Pyridin¹⁾ allmählich eingetropft. Das gewünschte Peroxyd scheidet sich bald in körniger Form aus. Wenn alles Chlorid eingetropft und der Geruch nach demselben verschwunden ist, wird scharf abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und das Rohproduct auf Thon getrocknet. Zur völligen Reinigung wird Essigester benutzt. Es krystallisiert in schönen, weissen Nadeln, die bei 114° verpuffen. Die Ausbeute beträgt 50 pCt.



Aus dem Filtrate kann die bei der Reaction als Nebenproduct gebildete Brombenzoesäure leicht durch Ausfällen mit verdünnten Säuren zurückgewonnen werden.

Brombenzoylsperoxyd zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol allmählich unter Bildung von Ester. Die Zersetzung ist deutlich an dem hierbei auftretenden Aldehydgeruch zu erkennen, da der freierwende Sauerstoff auf den Alkohol oxydirend einwirkt. Es ist in fast allen organischen Lösungsmitteln, wie Aether, Benzol, Chloroform, Essigester, Schwefelkohlenstoff leicht löslich, schwer löslich in hochsiedendem Ligroin, unlöslich in Gasolin.

Metabrombenzoylsperoxyd.

Die Darstellung geschieht nach dem beim Orthobrombenzoylsperoxyd angegebenen Verfahren. Der aus hochsiedendem Ligroin krystallisierende Körper schmilzt bei 132° unter Zersetzung.

Parabrombenzoylsperoxyd.

Da das Parabrombenzoylchlorid fest ist, so wird es zur Reaction ebenso wie die Nitrobenzoylchloride in Acetonlösung angewandt. Die besten Versuchsbedingungen sind folgende: Das Chlorid wird in einem grossen Ueberschuss von Aceton gelöst und in eine mit Natronlauge alkalisirte Wasserstoffsperoxydlösung eingetragen, wobei man Sorge zu tragen hat, dass die Temperatur nicht über 5° steigt. Krystallisationsmittel ist Essigester oder hochsiedendes Ligroin. Der Verpuffungspunkt liegt bei 152°. In seinem übrigen Verhalten gleicht der Körper dem Ortho- und Meta-Peroxyd.

¹⁾ Als Alkali kann sowohl Pyridin wie Natronlauge Anwendung finden.

Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd
auf Orthojodbenzoylchlorid in alkalischer Lösung.

In der Erwartung, dass das Orthojodbenzoylchlorid durch Wasserstoffsperoxyd ebenso wie das Brombenzoylchlorid in Superoxyd übergeführt würde, behandelten wir es analog den übrigen, bereits erwähnten Säurechloriden mit Wasserstoffsperoxyd und Alkali. Es gelang uns jedoch nicht, das Jodbenzoylsperoxyd von der Formel $C_6H_4J.CO.O.CO.C_6H_4J$ in reinem Zustande zu isoliren. Trotz der verschiedenartigsten Modificationen der Versuchsanordnung, gelangten wir zu anderen Resultaten. Bei der Einwirkung von Wasserstoffdioxyd und Alkali auf Orthojodbenzoylchlorid erhält man ein Rohproduct, welches sich ganz wie ein Peroxyd verhält. Es verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech, ist sodaunlöslich und giebt die Diphenylaminreaction¹⁾. Die beste Versuchsanordnung ist folgende:

30 g Chlorid werden in Aceton gelöst und unter stetem Rühren allmählich in ein Gemisch von 100 ccm Wasserstoffsperoxyd (Ueberschuss), 100 ccm Wasser und 15 ccm 22-procentiger Natronlauge eingetropft. Die Temperatur wird bei ungefähr 18° gehalten; sie soll nicht unter 15° sinken, da sonst das Säurechlorid unverändert ausfällt, und 20° nicht übersteigen, da in diesem Falle Zersetzung in Säure eintritt. Wenn alles Chlorid eingetropft und der Geruch nach demselben verschwunden ist, wird die körnige, feste Abscheidung sofort abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen. Die Ausbeute an trockenem Reactionsproduct beträgt 20 g, neben 7 g Jodbenzoesäure vom Schmp. 162°, die aus dem Filtrat durch Füllen mit verdünnter Schwefelsäure zurückgewonnen werden. Der Schmelzpunkt des Rohproductes liegt zwischen 68° und 90°. Alle Versuche, dieses Rohproduct durch Umkrystallisiren aus indifferenten Lösungsmitteln zu reinigen, misslangen, da es in denselben gar nicht oder nur unter Zersetzung löslich ist. In Benzol schien es etwas löslich zu sein, doch trat auch hier in der Wärme Zersetzung ein. Zwecks weiteren Studiums wurde deshalb ein Theil des Rohproductes mit viel Benzol ausgeschüttelt, wobei ein Theil in Lösung ging. Aus dieser Lösung, welche mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und mit Gasolin versetzt wurde, schied sich allmählich ein Aggregat weisser Krytallnadelchen ab, die bei 178° unter Zersetzung schmolzen, aber nicht mehr verpufften, während sie noch die Diphenylaminreaction gaben. Die Substanz, welche sich gegen alle Solventien unlöslich zeigte, wurde bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und analysirt. Die erhaltenen

¹⁾ Der Nachweis der organischen Superoxyde gelingt leicht mit Diphenylamin und concentrirter Schwefelsäure, wobei die bekannte Blaufärbung eintritt. Jedoch wird dieselbe meist bald missfarben.

Zahlen der peinlichst ausgeführten Analysen ergaben, dass kein reines Jodbenzoylsuperoxyd vorlag. Die Zahlen lagen zwischen Jodbenzoylsuperoxyd und Jodosobenzoylsuperoxyd. Durch kochenden Eisessig tritt bei dem Rohproduct sowie bei dem aus Benzol erhaltenen Lösung ein. Versetzt man diese Lösung mit Gasolin bis zur beginnenden Trübung, so scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, der sich in Soda löst, aus Wasser unkrystallisiren lässt, den Schmp. 228° zeigt und Zahlen ergab, die auf die Jodosobenzoësäure stimmten.

$C_7H_5O_3J$. Ber. C 31.9, H 1.89, J 48.1.

Gef. » 32.08, » 2.05, » 48.28.

Da diese Säure jedoch in ihrem Verhalten von der bis jetzt bekannten, von V. Meyer und Wachter¹⁾ entdeckten und von Askenasy und V. Meyer²⁾ näher untersuchten Jodosobenzoësäure abweicht, so suchten wir, um die Frage zu entscheiden, ob wirklich eine Jodosobenzoësäure vorliegt, dieselbe durch Oxydation in die schon bekannte Jodobenzoësäure überzuführen. Diese Oxydation gelang glatt nach dem von Hartmann und Meyer³⁾ angegebenen Verfahren, und es konnte die resultirende Jodobenzoësäure leicht als solche identificirt werden.

Zum Vergleiche mit unserer Säure stellten wir Jodosobenzoësäure aus Jodbenzoësäure dar. Die auf solche Weise erhaltene Säure zeigte genau das von Askenasy und Meyer angegebene Verhalten, während die unsrige sich von ihr durch einen anderen Schmelzpunkt, viel grössere Löslichkeit in Wasser, Krystallform und vor Allem durch ihr Verhalten gegenüber Alkalien und Essigsäureanhydrid unterscheidet. Der Schmelzpunkt unserer Säure liegt bei 228° und konnte durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht mehr erhöht werden, während die nach Meyer und Askenasy erhaltene Jodosobenzoësäure zuerst bei 233° und nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 238° schmolz. Als charakteristischer [Unterschied kann die Verschiedenheit im Schmelzpunkt allerdings nicht angeführt werden, da, wie Askenasy und Meyer⁴⁾ angeben, der Schmelzpunkt ihrer Jodososäure höchst unscharf ist und, je nachdem dieselbe aus einem mehr oder weniger reinen Ausgangsmaterial gewonnen ist, zwischen 209° und 244° differirt, weshalb genannte Forscher anfangs glaubten, zwei isomere Säuren in den Händen zu haben, welche Annahme jedoch sich durch das sonst absolut gleiche Verhalten der hoch- und niedrig-schmelzenden Säuren als hinfällig erwies. Schärfer schon ist der Unterschied in Bezug auf die Krystallform und die Löslichkeit in Wasser. Die Säure vom Schmp. 238° krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen, während unsere Säure vom Schmp. 228° aus heissem Wasser, in welchem sie bedeutend leichter löslich ist

¹⁾ Diese Berichte 25, 2632.

²⁾ Diese Berichte 26, 1354.

³⁾ Diese Berichte 27, 1600.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 1357, 1721.

als die erstgenannte, in feinen kleinen Nadelchen krystallisiert. In Alkalien löst sich die nach Askenasy und Meyer dargestellte Jodosobenzoësäure, wie diese Forscher angeben, mit intensiv gelber Farbe, während unsere Säure von Alkalien ohne Farbenänderung aufgenommen wird. Auch beim Erhitzen der Lösung bleibt dieselbe vollkommen farblos. Ein anderer und zwar wesentlicher Unterschied der beiden Säuren liegt in dem verschiedenen Verhalten gegen Essigsäureanhydrid. Die Meyer'sche Säure geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid glatt in ein Acetylderivat über vom Schmp. 167^{o1)}. Unsere Säure konnte trotz wiederholter Versuche, die genau nach den Vorschriften von Askenasy und Meyer ausgeführt wurden, bisher nicht in ein solches übergeführt werden, sondern blieb unverändert. Auch bei dem Versuche, die Säure mittels eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure²⁾ zu acetylieren, wurde ebenfalls unveränderte Säure zurückerhalten.

Aus diesen Verschiedenheiten im Verhalten der beiden Säuren geht hervor, dass unsere Säure mit der Meyer'schen Säure nicht identisch ist, sondern dass hier ein Isomeres derselben vorliegt. Schon Wachter und Meyer³⁾ hatten mit Rücksicht auf die Schwäche der von ihnen dargestellten Jodosobenzoësäure die Vermuthung ausgesprochen, dass dieselbe keine Carbonsäure von der Formel $\text{OJ} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ sei, sondern in der tautomeren Form $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{J(OH)} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{O}$ vorliege. In dieser Annahme wurden Askenasy und Meyer⁴⁾ bestärkt eben durch die Fähigkeit der Säure, ein Acetylderivat zu geben, und Willgerodt⁵⁾ spricht sich ebenfalls für die tautomere Anhydroformel $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{J(OH)} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{O}$ aus. Ebenso nun, wie die Existenz eines Acetylderivates bei der Meyer'schen Säure für letztere Formel spricht, da bisher noch nie beobachtet wurde, dass Carboxylwasserstoff mittels Essigsäureanhydrid durch den Acetylrest ersetzt wird, berechtigt gerade der Umstand, dass unsere Säure auf keine Weise acetyliert werden konnte, zu der Auffassung, dass in Letzterer eine echte Carbonsäure vorliegt, und dass ihr die Formel $\text{OJ} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ zukommt, während die Meyer'sche Säure durch die tautomere Form $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{J(OH)} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{O}$ wiederzugeben ist.

Betreff der Constitution genannter Jodosobenzoësäure wäre noch der Fall möglich, dass eine Bisjodosoverbindung von der Formel $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J} \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ vorliegt, welche ein Analogon des

¹⁾ Diese Berichte 26, 1364.

²⁾ Diese Berichte 25, 2634.

³⁾ Diese Berichte 26, 1803.

⁴⁾ Thiele, diese Berichte 31, 1247.

⁵⁾ Diese Berichte 26, 1364.

Bisnitrosylbenzyls ¹⁾, sowie der von v. Baeyer ²⁾ aufgefundenen Bisnitrosokörper in der Terpengruppe darstellen würde. Nähere Versuche hierüber, insbesondere die Bestimmung des Molekulargewichtes unserer Säure, werden wir demnächst ausführen.

Die Frage, ob die Jodososäure direct durch Zersetzung eines ursprünglich gebildeten Jodosobenzoylperoxyds oder aus intermediärem Jodbenzoylperoxyd unter gleichzeitiger Oxydation desselben zur Jodosoverbindung entstand, ist nach den bisherigen Ergebnissen der Untersuchung nicht einwandfrei zu entscheiden, da es bisher nicht gelang, das bei der Behandlung des Jodbenzoylchlorids mit Wasserstoffsperoxyd erhaltene Product in analysenreine Form zu bringen. Doch ist es wahrscheinlich, dass in demselben der Hauptsache nach Jodosobenzoylperoxyd, neben Jodbenzoylperoxyd, vorliegt. Hierfür spricht zunächst der Umstand, dass die Jodososäure sowohl aus dem Rohproduct, als auch aus dem oben beschriebenen Körper vom Schmp. 178° beim Kochen mit Eisessig entsteht, und zwar in guter Ausbeute. Denn es ist nicht zu erklären, in welcher Weise der Eisessig eine oxydative Wirkung ausüben könnte, während es leicht verständlich ist, dass das Jodbenzoylchlorid durch Wasserstoffsperoxyd unter gleichzeitiger Oxydation am Jodatome und am Carbonyl in Jodosobenzoylperoxyd verwandelt und dieses dann durch Eisessig zur Säure aufgespalten wird.

Zur näheren Aufklärung des Rohproductes und des aus ihm durch Ausziehen mit Benzol isolirten Körpers vom Schmp. 178°, haben wir sowohl diesen wie das Rohproduct durch Kochen mit Soda zersetzt, und die durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Säuren näher untersucht. Die auf diese Weise aus dem Körper vom Schmp. 178° erhaltene Säure erwies sich als Jodosobenzoösäure vom Schmp. 228°, während die aus dem Rohproduct erhaltene Säure nach mehrfacher Reinigung als Jodbenzoösäure identificirt wurde. Dieses Verhalten spricht dafür, dass in dem Rohproduct ein Gemisch von Jodbenzoylperoxyd und Jodosobenzoylperoxyd vorliegt, und der aus dem Benzolauszug isolirte Körper vom Schmp. 178° mit Jodbenzoylperoxyd verunreinigtes Jodosobenzoylperoxyd ist.

Wir hoffen, bei der weiteren Untersuchung die Natur des Einwirkungsproductes von Wasserstoffsperoxyd auf Jodbenzoylchlorid einwandfrei aufklären zu können.

¹⁾ Behrend und König, Ann. d. Chem. 263, 221 u. f.; Behrend und Niessen, Ann. d. Chem. 269, 298; Behrend und Plattner, Ann. d. Chem. 278, 359, 367.

²⁾ Diese Berichte 28, 641, 1586, 1602; 29, 17, 1080.

172. Roland Scholl und Wilhelm Nörr:
 Ueber die Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid
 auf Benzolkohlenwasserstoffe und Phenoläther.

(Eingegangen am 7. April.)

Von Friedel und Crafts wissen wir, dass beim Einleiten von Chlorcyan in ein schwach erwärmtes Gemisch von Benzol mit Aluminiumchlorid kleine Mengen von Benzonitril, wahrscheinlich neben Spuren von Nitrilen mehrbasischer Säuren, entstehen, während der grösste Theil des Chlorcyans in Cyanurchlorid verwandelt wird, welches bei der eingehaltenen Versuchstemperatur nicht weiter zu reagiren scheint¹⁾. Offenbar hat der wenig befriedigende Verlauf der Reaction im Verein mit den unerquicklichen Eigenschaften des Chlorcyans von weiteren Versuchen in dieser Richtung abgehalten.

Nachdem das Bromcyan durch eine von dem Einen von uns vorgeschlagene Abänderung der früheren Vorschrift ein auch in grösserer Menge leicht zugänglicher Körper geworden ist²⁾, haben wir geglaubt, den von Friedel und Crafts gemachten Anlauf zur Synthese aromatischer Nitrile unter günstigeren Bedingungen und mit besserem Erfolge wiederholen zu können. Unsere Versuche haben aber in der Mehrzahl der Fälle zu anderen als den erwarteten Resultaten geführt.

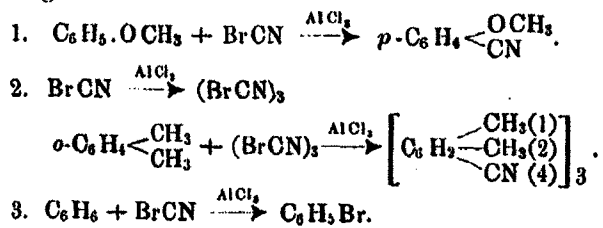
Bei der Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe bilden sich nämlich als Hauptproducts Derivate des Tricyanwasserstoffs oder Kyanidins, während Nitrile und daneben monobromsubstituirte Kohlenwasserstoffe nur in untergeordneter Menge entstehen. Nur beim Anisol, und das gilt wahrscheinlich auch für andere Phenoläther, hat sich das betreffende Kyanidiu nach diesem Verfahren nicht bereiten lassen, hier wurden Anisnitril und *p*-Bromanisol in grösseren Mengen gebildet.

Der Angriffspunkt des Bromcyans ist in allen Fällen die Parastelle. Ist diese besetzt, wie im *p*-Xylol und Cymol, so tritt keine Reaction ein. Die Kyanidinderivate kann man sich auf zweierlei Weise entstanden denken: entweder durch Polymerisation von zunächst entstandenem Nitril oder aus intermediär gebildetem Cyanurbromid nach der Friedel-Crafts'schen Reaction. Aluminiumchlorid wirkt sowohl auf Bromcyan als auch auf Benzonitril polymerisirend ein. Die Ausbeuten sind in beiden Fällen gering, an Cyanurbromid immerhin etwa zehumal so gross wie an Kyaphenin. Auch erfolgt die Polymerisation des Bromcyans schon in verdünnter Lösung beim Siedepunkte des Schwefelkohlenstoffs, des Benzonitrils aber erst bei 140—160°, sodass Letztere für die Kyapheninbildung aus Benzol, Bromcyan und Aluminiumchlorid, welche schon beim Siedepunkte des Benzols ver-

¹⁾ Ann. de chimie (6) 1, 528. ²⁾ Diese Berichte 29, 1822.

läuft, kaum in Betracht kommen kann. Man ist daher bezüglich des Verlaufs dieser Reaction zu der Annahme berechtigt, dass primär gebildetes Cyanurbromid die Bildung des Kyaphenins vermittelt habe. Die dem entgegenstehenden kurzen Angaben von Friedel und Crafts¹⁾ und von Klason²⁾, wonach Cyanurchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid nicht in Reaction treten soll, sind wohl auf ungeeignete Versuchsbedingungen zurückzuführen.

Die Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe und Phenoläther kann sich also in folgenden drei Richtungen vollziehen:



Der letzte Process ist schon 1877, dem Entdeckungsjahre der Friedel-Crafts'schen Reaction, aber vor ihrem Bekanntwerden, ohne Aluminiumchlorid von Merz und Weith durchgeführt worden³⁾. Diese haben Bromcyan bei 200—250° auf Benzol und Naphtalin einwirken lassen und dabei Brombenzol und Bromnaphtalin erhalten.

Benzol, Bromcyan und Aluminiumchlorid.

Benzol, dessen Trägheit im Vergleich mit seinen Homologen bei Reactionen mit Aluminiumchlorid bekannt ist, wird von Bromcyan und Aluminiumchlorid in der Kälte so gut wie garnicht angegriffen. In Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff hat es selbst nach 10-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade nur in ganz geringem Betrage reagirt, etwas reichlicher ohne Verdünnungsmittel. Im letzteren Falle konnten nach 6-stündigem Erhitzen auf den Siedepunkt des Benzols aus der Reactionsmasse durch Wasser eine feste und eine flüssige Verbindung, aber beide nur in kleinen Mengen abgeschieden werden, Erstere Kyaphenin, Letztere ein Gemisch von Brombenzol, vielleicht mit wenig Benzonitril. Das Brombenzol konnte wegen der geringen Menge nicht ganz rein erhalten werden. In der Fraction 153—155° fanden wir 47.59 pCt. Brom statt der berechneten 50.9 pCt.

Das Kyaphenin lässt sich durch Anwendung stärkerer Concentrationen auf folgende Weise in grösserer Menge gewinnen. 46 g Brom-

¹⁾ a. a. O. ²⁾ Journ. für prakt. Chem. 35, 82.

³⁾ Diese Berichte 10, 756.

cyan werden im Erlenmeyer-Kolben am Rückflusskühler in 34 g Benzol durch gelindes Erwärmen gelöst und in die im Wasserbade bei 50° gehaltene Lösung 60 g gepulvertes Aluminiumchlorid allmählich eingetragen, wobei Bromwasserstoff in reichlicher Menge entweicht. Nach 5-stündigem Erhitzen wird der zähe, braune Kolbeninhalt durch Eiswasser zersetzt, das feste, öldurchtränkte Reactionsproduct abgesaugt und wiederholt mit kaltem Alkohol, hierauf mit verdünnter Salzsäure digerirt. Die Ausbeute an rohem Kyaphenin betrug 34 g. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Eisessig wurde es in farblosen Nadeln vom Schmp. 231—232° erhalten.

$C_{21}H_{15}N_3$. Ber. C 81.5, H 4.8, N 13.6.

Gef. » 81.2, » 5.3, » 14.0.

Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure konnten wir es nach den Angaben von Radziszewsky¹⁾ in Lophin verwandeln.

Zur Entscheidung der Frage nach der Entstehung des Kyaphenins haben wir die Wirkung des Aluminiumchlorids auf Bromcyan und auf Benzotrill gesondert untersucht.

Bromcyan und Aluminiumchlorid.

Eine concentrirte Lösung von Bromcyan in Schwefelkohlenstoff wurde am Rückflusskühler allmählich mit einer äquimolekularen Menge gepulverten Aluminiumchlorids versetzt und sodann noch 3 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Als wir das beim Erkalten erstarrte und vom Schwefelkohlenstoff durch Absaugen und Abpressen auf Thon befreite Reactionsproduct mit Eiswasser zersetzten, erhielten wir ein weisses Pulver, welches, mit Alkohol und Aether gewaschen, über 300° schmolz und durch vierstündiges Erhitzen mit Wasser auf 130—140° in Cyanursäure verwandelt werden konnte, für welche in der Bildung des amethystfarbenen Kupferammoniumsulfates ein scharfer Nachweis besteht. Das Reactionsproduct bestand somit aus Cyanurbromid. Die Ausbeute betrug $\frac{1}{6}$ vom Gewichte des angewandten Bromcyans.

Benzotrill und Aluminiumchlorid.

Benzotrill und gepulvertes Aluminiumchlorid versinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwicklung zu einer krystallinischen Verbindung, die durch Wasser wieder in die Componenten gespalten wird. Durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade wird diese Verbindung nicht verändert, durch sechsstündiges Erhitzen auf 140—160° und nachfolgende Einwirkung von Eiswasser erhält man dagegen eine kleine Menge Kyaphenin, während auch hier der grösste Theil des Benzotrills unverändert

¹⁾ Diese Berichte 15, 1493.

zurückgewonnen wird und durch Wasserdampfdestillation von dem nicht flüchtigen Kyaphenin getrennt werden kann. Wir haben auf diesem Wege aus 10 g Benzonitril und 12 g Aluminiumchlorid 0.15 g Kyaphenin erhalten, dessen Schmelzpunkt, nach dem Umkrystallisiren aus heissem Toluol, bei 231–232° lag.

Wie schon im einleitenden allgemeinen Theile ausgeführt worden ist, führt die vergleichsweise Untersuchung der Einwirkung von Aluminiumchlorid einerseits auf Bromcyan, andererseits auf Benzonitril zur Annahme, dass das aus Benzol, Bromcyan und Aluminiumchlorid erhaltene Kyaphenin aus primär gebildetem Cyanurbromid entstanden sei.

Toluol, Bromcyan und Aluminiumchlorid.

Toluol reagirt, wie zu erwarten, leichter als Benzol und konnte daher mit Schwefelkohlenstoff verdünnt zur Reaction gebracht werden. Eine Lösung von 5.7 g Bromcyan in 5 g Toluol und 5 g Schwefelkohlenstoff wurde auf dem siedenden Wasserbade langsam mit 7 g gepulverten Aluminiumchlorids versetzt und noch 5 Stdn. im Sieden erhalten, die erkaltete Masse mit Eiswasser versetzt, der ausgeschiedene feste Körper auf dem Filter gesammelt und wiederholt mit kaltem Alkohol digerirt. Der alkoholische Auszug hinterliess beim Eindampfen in kleiner Menge ein nach Tolunitril riechendes Oel.

Das feste, röthlich-gelbe Hauptproduct der Reaction (3.3 g) wurde nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure durch Umkrystallisiren aus einem heissen Gemisch von 2 Th. Toluol mit 1 Th. Alkohol unter Anwendung von Thierkohle in farblosen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, welche gegen 270° zu sintern begannen und bei 275–276° geschmolzen waren.

$C_7H_7N_3$. Ber. N 11.97. Gef. N 12.34.

Zur Constitutionsbestimmung haben wir dieses polymere Nitril durch achtstündiges Erhitzen mit 25 Th. concentrirter Salzsäure auf 220° in die zugehörige Säure verwandelt. Der mit Wasser verdünnte Rohrinhalt wurde mit Aether ausgezogen und die aus Letzterem gewonnene Säure als *p*-Toluylsäure erkannt. Die Verbindung ist also *p*-Kyatolin und identisch mit dem von Glock¹⁾ aus *p*-Tolonylimidoäther erhaltenen Producte, dessen Schmelzpunkt sich unbestimmt als über 250° gelegen angegeben findet.

Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf *o*-, *m*- und *p*-Xylol.

1. Kyan-*o*-xylin.

5 g *o*-Xylol in 5 g Schwefelkohlenstoff wurden wie beim Toluolversuche mit 5 g Bromcyan und 6.3 g Aluminiumchlorid zur Reaction gebracht und das Reactionsproduct durch Zerreiben mit Eiswasser

¹⁾ Diese Berichte 21, 2652.

zersetzt. Als Hauptproduct wurde auch hier, neben einer kleinen Menge nach Xylonitril riechenden Oeles, ein röthlich-braunes Pulver erhalten und nach mehrfachem Digeriren mit kaltem Alkohol und Waschen mit verdünnter Salzsäure (Ausbeute 3.5 g), durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol in kleinen Nadelchen gewonnen, die bei 204° sinterten und bei 210° unter theilweiser Zersetzung geschmolzen waren.

$C_{17}H_{17}N_3$. Ber. N 10.69. Gef. N 10.82.

Zur Constitutionsbestimmung wurde auch diese Verbindung in derselben Weise wie das *p*-Kyatolin verseift. Die erhaltene Säure zeigte nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 160°, konnte also nur die erwartete *p*-Xylylsäure (1.2.4-Dimethylbenzoësäure) sein, deren Schmelzpunkt zu 163° angegeben ist, während die isomere α -Hemellithylsäure (1.2.3-Dimethylbenzoësäure) bei 144° schmilzt.

Durch Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf *o*-Xylol entsteht also ein Kyan-*o*-xylin und zwar Tri-*o*-xylylkyanidin von der Stellung $CH_3 : CH_3 : CN = 1 : 2 : 4$.

2. Kyan-*m*-xylin.

Das in derselben Weise wie Kyan-*o*-xylin erhaltene, feste, braune Reactionsproduct (1.8 g aus 5 g *m*-Xylol) liess sich durch Umkrystallisiren aus heissem Aceton mit Hilfe von Thierkohle in farblosen Blättchen vom Schmp. 154—155° erhalten.

$C_{17}H_{17}N_3$. Ber. N 10.69. Gef. N 11.04.

Bei der Verseifung durch Salzsäure im Rohre wurde eine Säure erhalten, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol im Schmelzpunkt mit der 1.3.4-Dimethylbenzoësäure (Schmp. 126°) übereinstimmte. (1.3.2-Dimethylbenzoësäure schmilzt bei 98°, 1.3.5-Dimethylbenzoësäure bei 166°.)

Das Product aus *m*-Xylol, Bromcyan und Aluminiumchlorid ist also ein Kyan-*m*-xylin und zwar Tri-*m*-xylylkyanidin von der Stellung $CH_3 : CH_3 : CN = 1 : 3 : 4$.

Wie beim Toluol, so greift also auch beim *o*- und *m*-Xylol der Kyanidinrest des Cyanurbromids in die Parastellung zu einem Methylene ein. Dementsprechend haben wir *p*-Xylol und Cymol mit Bromcyan und Aluminiumchlorid nicht zur Reaction bringen können.

Anisol, Bromcyan und Aluminiumchlorid.

In eine Lösung von 49 g Bromcyan in 50 g Anisol wurden am Rückflusskühler 62 g gepulvertes Aluminiumchlorid bei einer Anfangstemperatur von 30°, die allmählich auf 65° erhöht wurde, im Verlaufe von 2 Stdn. eingetragen und die Temperatur sodann noch 2 Stdn. auf

65° erhalten. Die erkaltete Reactionsmasse wurde mit Eiswasser versetzt und die erhaltene Flüssigkeit mit Aether durchgeschüttelt. Dabei schied sich ein fester, schwarzbrauner Körper aus, der vielleicht das Kyanidin des Anisols enthielt, aber wegen seiner geringen Menge und harzigen Beschaffenheit nicht untersucht werden konnte. Aus der mit Chlorcalcium getrockneten Aetherschicht wurden 40 g eines gelben Oels erhalten, welches nach wiederholter Destillation, neben einem kleinem Vorlaufe von Anisol, zwei Hauptfractionen lieferte, die eine von 215—220° (etwa 20 g), die andere von 250—260° (etwa 2 g).

a) Die tiefere Fraction siedete bei erneuter Destillation zum grössten Theile zwischen 215—217° (uncorr.) und erwies sich als *p*-Bromanisol, dessen Siedepunkt von Körner¹⁾ zu 223° (corr.) angegeben ist.

C_7H_7BrO . Ber. C 44.8, H 3.7, Br 42.8.
Gef. » 44.2, » 4.0, » 43.2.

Durch vierstündiges Erhitzen mit der vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.7 im Rohre auf 140° wurde die Verbindung in das entsprechende Phenol verwandelt, dieses mit Wasserdämpfen übergetrieben und dem mit schwefeliger Säure entfärbten Destillate durch Aether entzogen. Die ätherische Lösung wurde mit geschmolzenem Glaubersalz getrocknet, der Aether verjagt und der nach Bromphenol riechende Rückstand durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge verestert. Die Benzoylverbindung krystallisirte aus heissem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 108—109°. Denselben Ester haben wir aus der Fraction 235—236° des käuflichen *p*-Bromphenols durch Benzoyliren erhalten. Er bestand also zweifellos aus dem noch unbekanntem *p*-Bromphenylbenzoat.

$C_{13}H_9O_3Br$. Ber. Br 28.87. Gef. Br 29.03.

b) Die höher siedende Fraction (250—260°) erstarrte in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz zu einem Krystallbrei. Der vom anhaftenden Oel durch Abpressen auf Thon befreite feste Körper wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, dann aus heissem Ligroin in weissen Nadeln vom Schmp. 58—59° erhalten und durch die weitere Untersuchung als Anisnitril erkannt. Der Schmelzpunkt des Anisnitrils ist von Henry²⁾ zu 56—57°, von Miller³⁾ zu 61—62°, der Siedepunkt von Henry zu 253—254° angegeben.

C_8H_7NO . Ber. N 10.5 Gef. N 11.5.

Durch Erhitzen mit 20 Th. 25-procentiger Kalilauge und 10 Th. Alkohol haben wir das Nitril verseift, den unveränderten Rest durch

¹⁾ Ann. d. Chem. 137, 200.

²⁾ Diese Berichte 2, 667.

³⁾ Diese Berichte 22, 2791.

Aether ausgezogen und die aus der alkalisch-wässrigen Lösung gefällte Säure, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den Schmp. 183° zeigte, mit Anissäure identificirt. Der Schmelzpunkt der Letzteren ist von Oppenheim und Pfaff¹⁾ zu 184.2° (corr.) angegeben.

Das von dem in der Kältemischung auskrystallisirten Anisnitril durch porösen Thon getrennte Oel wurde gleichfalls mit alkoholischem Kali verseift und daraus eine Rohsäure vom Schmp. 180°, also nahezu reine Anissäure, erhalten. Die Beimengung von Methyläthersalicylsäure (Schmp. 98.5°) — und damit von Salicylsäurenitrilmethyläther (Sdp. 265–266°) in dem unverseiften Oele — erscheint nach diesem Befunde so gut wie ausgeschlossen.

Als bei einem zweiten, nur mit 10 g Anisol durchgeführten Versuche das Aluminiumchlorid rascher in die Lösung eingetragen wurde, als bei dem eben beschriebenen Hauptversuche geschehen war, überwog die Menge des erhaltenen Anisnitrils die des *p*-Bromanisols bedeutend. Ein Kyanidinderivat war aber auch in diesem Falle nicht entstanden.

Das Anisol stellt sich also bezüglich der Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid in einen gewissen Gegensatz zu den Benzolkohlenwasserstoffen, die als Hauptproducte Derivate des Kyanidins geliefert haben, während hier nur *p*-Bromanisol und Anisnitril erhalten wurden. An diesem Ergebnisse hat auch das Arbeiten in Schwefelkohlenstoffverdünnung wie bei den Benzolhomologen nichts geändert. Dieses abweichende Verhalten des Anisols ist vielleicht dadurch zu erklären, dass es leichter als die Benzolhomologen reagirt, und so das Bromcyan verbraucht ist, bevor sich daraus nennenswerthe Mengen von Cyanurbromid haben bilden können.

Karlsruhe, Chem. Laboratorium der techn. Hochschule.

173. M. Busch und P. Bauer: Ueber die Producte der Einwirkung von Hydrazin auf Thioharnstoffe.

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

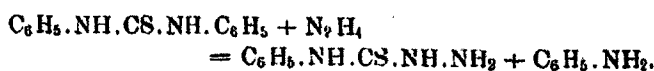
(Eingegangen am 7. April.)

Vor Kurzem hat der Eine von uns²⁾ bereits mitgetheilt, dass die Reaction zwischen Hydrazin und Thiocarbanilid je nach den Versuchsbedingungen einen verschiedenartigen Verlauf nimmt. Wir haben mittlerweile diese Prozesse näher verfolgt und sind nun in der Lage, über Natur und Bildung der verschiedenen Reactionsproducte im Wesentlichen Aufschluss geben zu können.

¹⁾ Diese Berichte 8, 893.

²⁾ Diese Berichte 32, 2815.

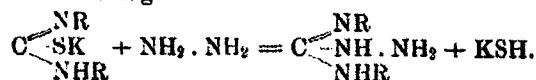
Wird Thiocarbamilid mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung erhitzt, so entstehen der Hauptsache nach 4-Phenylthiosemicarbazid und Anilin:



Der Process verläuft hier also in derselben Richtung wie bei der Einwirkung von Hydrazin auf Harnstoff¹⁾ und phenylirte Abkömmlinge²⁾ desselben.

Nun lässt sich bekanntlich in den Thioharnstoffen durch Einwirkung von Ammoniak bei Gegenwart von Bleioxyd oder Quecksilberoxyd das Schwefelatom gegen die Amidgruppe austauschen. Wir wurden bei unseren Versuchen nun von der Absicht geleitet, in analoger Weise den Hydrazinrest in das Harnstoffmolekül einzuführen. Für die Entziehung der Elemente des Schwefelwasserstoffs konnten dabei in Rücksicht auf die eminent reducirende Wirkung des Hydrazins natürlich die eben genannten Schwermetalloxyde nicht in Betracht kommen; wir haben deshalb für den gedachten Zweck Aetzkali zu Hilfe genommen und zwar mit bestem Erfolg: Die Thioharnstoffe reagiren bei Gegenwart von alkoholischem Kali mit Hydrazin unter Bildung von Aminoguanidinen.

Wir denken uns den speciellen Verlauf des Processes dabei in der Art, dass der Thioharnstoff unter dem Einfluss des Alkalis in der Enolform, d. h. als Kaliummercaptid in die Reaction eintritt und das Hydrazin alsdann unter Abspaltung von KSH aufgenommen wird im Sinne der Gleichung:



Bei den bisher untersuchten Diarylthioharnstoffen nimmt dieser Vorgang unter den im experimentellen Theil angegebenen Bedingungen einen ziemlich glatten Verlauf.

Wie in der eingangs citirten Mittheilung ausgeführt wurde, erhielten wir bei unseren ersten Versuchen aus Thiocarbamilid jedoch nicht das Aminodiphenylguanidin, sondern vorwiegend eine Base von der Zusammensetzung $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_5$. Das nähere Studium dieser Verbindung hat nun ergeben, dass in derselben ein Anlagerungsproduct von Anilin an Aminodiphenylguanidin, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4 + \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, vorliegt. Die Bildung desselben ist darauf zurückzuführen, dass je nach den Versuchsbedingungen ein grösserer oder geringerer Theil des Thiocarbamilids zerfällt unter Abspaltung von Anilin, das sich dann an das Guanidin addirt. In Wirklichkeit liess sich der Körper auch

¹⁾ Curtius und Heidenreich, Journ. für prakt. Chem. 52, 454.

²⁾ Curtius und Burkhardt, ebenda 58, 212.

direct aus Anilin und Aminodiphenylguanidin gewinnen, fernerhin lehrte der Versuch, dass auch z. B. Toluidin in derselben Weise addirt wird.

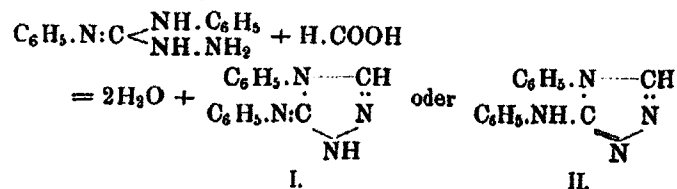
Das in Frage stehende Additionsproduct ist relativ beständiger Natur, es kann aus verschiedenen Lösungsmitteln unverändert wieder erhalten werden, vermag auch selbst ein Salz mit Oxalsäure zu bilden, jedoch hat die zuerst ausgesprochene Vermuthung, dass ein Trianilidomethylhydrazin, $(C_6H_5.NH)_3C.NH.NH_2$, vorliege, bei näherer Untersuchung sehr an Wahrscheinlichkeit verloren. Obwohl die Bildung einer Verbindung von der oben angeführten Constitution auf den ersten Blick möglich erscheint, so lässt sich doch der bei Einwirkung von Säuren und Aldehyden sofort eintretende Zerfall in Anilin und Guanidin nicht mit einer derartigen Auffassung vereinbaren; andererseits bilden sich analoge Verbindungen aus Hydrazin und Ditolylharnstoffen nicht, noch waren solche direct aus den betreffenden Guanidinderivaten darstellbar. Es handelt sich hier also augenscheinlich um eine zufällige, additionelle Eigenschaft des Aminodiphenylguanidins.

Bezüglich der Einwirkung von Hydrazin auf Thiocarbanilid in alkoholischem Kali sei noch erwähnt, dass als Nebenproducte Diphenylharnstoff sowie eine bei 232° schmelzende, schwefelfreie Base entstehen; die Letztere bildet sich aber in so geringer Menge, dass wir deren Natur nicht aufzuklären vermochten.

Die Aminodiarylguanidine sind kräftige Basen. Sie zeigen in ihrem ganzen Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit dem durch die bekannten Arbeiten J. Thiele's eingehend erforschten Aminoguanidin, jedoch machten wir im Allgemeinen die Beobachtung, dass die Tendenz zur Bildung ringförmiger Derivate stärker ausgebildet ist als bei der Stammsubstanz. Während das Aminoguanidin Acylderivate

der Form $C \begin{array}{l} \nearrow NH_2 \\ \text{---} NH \\ \searrow NH.NH.CO.R \end{array}$ bildet, die erst unter dem Einfluss von

Alkali in ringförmige Anhydride¹⁾ übergehen, konnten wir aus unseren Basen z. B. analoge Formyl- und Acetyl-Verbindungen nicht erhalten, Ameisensäure bezw. Essigsäure liefern vielmehr direct Anhydro-Derivate, Abkömmlinge des Triazols z. B.

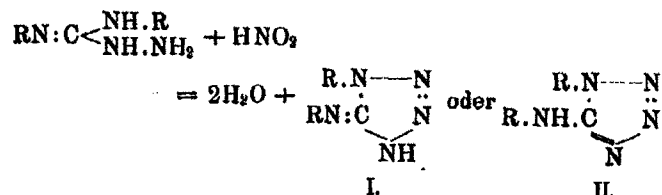


¹⁾ Thiele und Heidenreich, diese Berichte 26, 2598.

Nur das Benzoylaminodiphenylguanidin liess sich als solches isoliren; durch Erhitzen auf die Schmelztemperatur kann es ebenfalls in das entsprechende Triazolderivat umgewandelt werden.

Was die Constitution der vorliegenden Triazole anbetrifft, so haben wir im Nachstehenden, ohne damit eine bestimmte Entscheidung treffen zu wollen, der Formel II den Vorzug gegeben. Bei Annahme dieser Letzteren erscheint nämlich die auffallende Thatsache, dass sich aus dem Molekül kein Anilin abspalten liess, immer noch eher verständlich als bei der ersten Formel; auch steht die ziemlich erhebliche Basicität der fraglichen Verbindungen mit der Formel II gut im Einklang.

Salpetrige Säure führt die Aminodiarylguanidine direct in Tetrazolderivate über:



Die — allerdings geringe — Acidität der resultirenden Producte dürfte für die Formel I sprechen.

Diazoniumverbindungen, $\text{RN:C} \begin{array}{l} \text{NH.R} \\ \text{NH.N:N.Ac} \end{array}$, wie solche Thiele¹⁾ beim Aminoguanidin selbst erhielt, konnten aus unseren Verbindungen nicht isolirt werden. Versetzt man die Lösungen der Guanidinsalze mit Nitrit, so fallen die Tetrazole sofort aus.

Experimentelles.

Thiocarbanilid und Hydrazinhydrat.

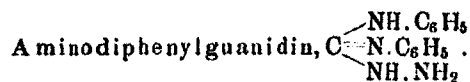
10 g Thiocarbanilid wurden mit 5 g der käuflichen 50-procentigen wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat unter Zusatz von ca. 50 ccm Alkohol am Rückflusskühler erhitzt; die Flüssigkeit färbte sich dabei zunächst gelb, dann dunkelbraun, grün und zum Schluss der Operation wieder gelb, während sich gleichzeitig das Entweichen vom Schwefelwasserstoff bemerkbar machte. Nach etwa vierstündigem Kochen war alles Carbanilid umgewandelt. Aus der nach Ammoniak riechenden Reactionsflüssigkeit fiel beim Erkalten zunächst etwas Schwefel aus, während nach längerem Stehen gelbliche Nadeln zur Abscheidung kamen, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 140° schmolzen

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 46.

und sich identisch erwiesen mit 4-Phenylthiosemicarbazid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$.

$C_7H_9N_3S$. Ber. N 25.14. Gef. N 25.13.

Aus der ursprünglichen Mutterlauge wurde beim Einengen noch etwas Semicarbazid gewonnen, andererseits konnte, neben carbylaminartig riechenden, öligen Producten, Anilin darin nachgewiesen werden. Die Ausbeute an Phenylthiosemicarbazid betrug ca. 50 pCt. der theoretisch erforderlichen Menge. — Lässt man die Einwirkung des Hydrazinhydrats bei Gegenwart von Aetzkali sich vollziehen, so entsteht das



Die beste Ausbeute an dieser Base erhält man bei einem grossen Ueberschuss ¹⁾ an Hydrazinhydrat, und zwar hat sich das folgende Verfahren als das zweckmässigste erwiesen. 10 g Thiocarbanilid wurden mit 14 g der 50-procentigen Hydrazinhydratlösung und 5 g Aetzkali, gelöst in 50 ccm Alkohol, 4 Stunden im Rohr auf 110–115° erhitzt. Lässt man den Rohrinhalt nun an einem kühlen Ort über Nacht stehen, so krystallisirt das Aminodiphenylguanidin gleich in schönen, wasserhellen Prismen aus. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt; im Verlauf mehrerer Stunden scheidet sich daraus dann eine weisse Krystallmasse ab, die 4 verschiedene Verbindungen enthält und zwar 1. vorwiegend das eingangs erwähnte, durch Anlagerung von Anilin an das Guanidin entstandene Product, 2. Aminodiphenylguanidin, 3. in ganz geringer Menge eine bei 232° schmelzende, schwefelfreie Base und schliesslich 4. einen nicht basischen Körper, der aus Alkohol in glänzenden Nadeln oder Prismen krystallisirt, bei 236° schmilzt und sich als Diphenylharnstoff zu erkennen gab ($C_{13}H_{12}N_2O$. Ber. N 13.2. Gef. N 13.37).

Wir haben die Trennung zunächst mit Aether vorgenommen, in welchem die beiden letztgenannten Producte fast unlöslich sind. Der ätherische Auszug wird mit etwas Gasolin versetzt und vorsichtig auf mässig erwärmtem Wasserbade eingeengt. Bei einer gewissen Concentration beginnen derbe Prismen auszukrystallisiren; sobald deren Menge nicht merklich mehr zunimmt, giesst man die Lösung ab. Aus Letzterer schiessen dann in kürzester Zeit glänzende, weisse oder schwach bräunliche Nadeln an. Die derben Krystalle, deren

¹⁾ Wendet man die äquimolekulare Menge Hydrazinhydrat an, so bildet sich nur wenig Aminodiphenylguanidin; dagegen erhält man beim Eindampfen der Reactionsflüssigkeit das Kaliumsalz einer schwefelhaltigen Säure (farblose, vierseitige Säulen, Schmp. 205°), deren Untersuchung noch aussteht.

Menge gewöhnlich gering ist, stellen das Aminodiphenylguanidin dar, während in den Nadeln die durch Anlagerung von Anilin resultierende Base vom Schmp. 105° vorliegt.

Die Gesamtausbeute an Aminodiphenylguanidin beträgt ca. 75 pCt. vom Gewicht des angewandten Thiocarbanilids, und zwar wird etwa die Hälfte davon in Form des Anilin-Additionsproductes erhalten. — Der bei der Darstellung des Guanidins erforderliche Ueberschuss aus Hydrazin kann aus der Reactionsflüssigkeit natürlich in Form des Sulfats leicht wiedergewonnen werden.

Will man nun das Aminoguanidin gewinnen, so behandelt man das Krystallgemenge mit ganz verdünnter Salzsäure und filtrirt den ungelöst bleibenden Diphenylharnstoff ab. Aus der sauren Lösung werden dann die Basen mit Ammoniak gefällt, mit Aether aufgenommen und die getrocknete ätherische Lösung nach Zusatz von Gasolin wieder wie oben vorsichtig concentrirt. Jetzt erhält man fast ausschliesslich die derben Krystalle des Guanidins, die sich als eine dicke, glänzende Krystallkruste an den Wandungen des Gefässes absetzen; aus den letzten Mutterlaugen wird schliesslich noch eine geringe Quantität des in Nadeln krystallisirenden Körpers gewonnen. Der Versuch zeigt also, dass unter dem Einfluss der Salzsäure sich eine Spaltung des Anilinderivates vollzieht. Wenn sich trotzdem noch etwas von diesem Product in der ätherischen Lösung vorfindet, so ist dies natürlich darauf zurückzuführen, dass beim Extrahiren des Guanidins auch etwas Anilin von dem Aether mit aufgenommen wird und so wieder Gelegenheit findet, sich anzulagern.

Das Aminodiphenylguanidin wird von den gebräuchlichen Solventien ziemlich leicht aufgenommen, bedeutend schwerer von Gasolin; es ist so gut wie unlöslich in Wasser. Ein zweimal aus Aether-Gasolin umkrystallisirtes Präparat schmolz bei 98—99°, nachdem sich schon bei 96° ein Erweichen bemerkbar machte, bei 180° trat Zersetzung unter Blasenwerfen ein. Die mit diesem Product ausgeführten Analysen ergaben die erwarteten Zahlen:

$C_{13}H_{14}N_4$. Ber. C 69.02, H 6.19, N 24.77.

Gef. » 69.18, » 6.39, » 24.67.

Das Aminodiphenylguanidin stellt eine kräftige Base dar, die mit Mineralsäuren wie mit Essigsäure beständige Salze bildet; in reiner Form lässt sie sich beliebig lange aufbewahren, in weniger reinem Zustande, besonders in alkoholischer Lösung erleidet sie nach einiger Zeit Zersetzung; in Folge dessen ist auch Alkohol zum Umkrystallisiren nicht zu empfehlen. Aus Benzol fällt die Base in weissen Nadeln aus, die bereits bei 72° erweichen; dieselben enthalten Krystallbenzol, und zwar entspricht die beim Trocknen im Toluolbad constatirte Gewichtsabnahme annähernd der Formel $C_{13}H_{14}N_4 + C_6H_6$.

C_6H_6 . Ber. 25.7. Gef. 27.3.

Wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, besitzt die Verbindung die Neigung, sich mit Anilin zu einem Additionsproduct zu vereinigen, das sich durch eine relativ grosse Beständigkeit auszeichnet. Die physikalischen Eigenschaften des durch Anlagerung von Anilin entstehenden Körpers (Schmp. 105°) wurden bereits mitgetheilt ¹⁾, jedoch sind die früheren Angaben insofern zu berichtigen, als das Pikrat sowie die *m*-Nitrobenzyliden-Verbindung sich nicht von der in Frage stehenden Verbindung, sondern von dem Aminodiphenylguanidin ableiten. Der Irrthum erklärt sich dadurch, dass das Pikrat des Guanidins zufällig denselben Stickstoffgehalt besitzt, wie er sich für das Salz des Anlagerungsproductes berechnet (vergl. unten die Analysen des Pikrats), während die — übrigens nicht grosse — Differenz im Stickstoffgehalt des genannten Benzylidenderivats auf eine mangelhafte Analyse oder Unreinheit des früheren Präparates zurückzuführen ist. Dagegen liefert Oxalsäure, wie ein Controllversuch ergab, thatsächlich ein Product, das nicht identisch ist mit dem Oxalat des Aminoguanidins; dasselbe gab bei einer 2. Stickstoffbestimmung wieder die früher angegebenen Zahlen, die denen für das Oxalat des Anilinderivats berechneten nahekommen.

Gleich der oben beschriebenen Verbindung kann man ein analoges Additionsproduct mit Paratoluidin in der Weise erhalten, dass man der ätherischen Lösung des Aminodiphenylguanidins die äquimolekulare Menge Toluidin hinzufügt und dann die Flüssigkeit unter Zusatz von Gasolin bis zur beginnenden Krystallisation concentrirt; es schießen dann beim Erkalten weisse, glänzende Nadelchen an, die bei 104° erweichen, bei 108° schmelzen und die der Formel $C_{13}H_{14}N_4 \cdot C_7H_7 \cdot NH_2$ entsprechende Zusammensetzung besitzen.

$C_{20}H_{23}N_5$. Ber. N 21.02. Gef. N 20.96.

Die Basen der Naphtalinreihe, α - und β -Naphtylamin, werden nicht addirt.

Von den Salzen des Aminodiphenylguanidins ist das Nitrat, $C_{13}H_{14}N_4 \cdot HNO_3$, durch Krystallisationsfähigkeit und relative Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet, es gleicht also in dieser Beziehung seiner Stammsubstanz, dem Aminoguanidinnitrat. Das Salz krystallisirt aus Wasser in farblosen, durchsichtigen, quadratischen Tafeln, die bei 184—186° unter Blasenwerfen schmelzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem.

$C_{13}H_{14}N_4 \cdot HNO_3$. Ber. N 24.22. Gef. N 24.49.

Das Sulfat scheidet sich aus Alkohol auf Zusatz von Aether in glasglänzenden, weissen Nadeln ab, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Schmelzpunkt unscharf bei 95°. Das Salz enthält

¹⁾ Diese Berichte 32, 2816.

Krystallalkohol, es wurde deshalb für die Analyse bis zur Gewichtsconstanz bei 100° getrocknet.

$C_{13}H_{14}N_4 \cdot H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 80.25. Gef. H_2SO_4 80.10.

Das Chlorhydrat füllt leicht ölig aus; bei einiger Vorsicht kann man es aus Alkohol-Aether in feinen, weissen Nadelchen bekommen, die an der Luft bald zerfliessen und sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen. Das Pikrat gewinnt man am besten durch Vereinigen der ätherischen Lösungen von Base und Pikrinsäure, wobei es sofort in prächtig glänzenden, gelben Blättchen ausfällt; dieselben werden von Alkohol leicht, von Wasser schwer aufgenommen. Das in dieser Weise dargestellte Salz schäumt gegen 100° lebhaft auf, wird dann wieder fest und schmilzt nun bei 135°; dieses eigenthümliche Verhalten erklärt sich durch einen Gehalt an Krystalläther, der bei schnellem Erhitzen auf 100° stürmisch abgegeben wird, während er bei allmählicher Steigerung der Temperatur entweicht, ohne dass ein Schmelzen der Krystalle erfolgt. Der Analyse zu Folge enthält das Salz $\frac{1}{2}$ Mol. Krystalläther, besitzt also die Formel

$(C_{13}H_{14}N_4 \cdot C_6H_3N_3O_7)_2 + C_4H_{10}O$. Ber. C 51.22, H 4.47, N 19.92.
Gef. » 51.45, » 4.99, » 20.22.

Gewichtsvorlust im Toluolbad 7.76. Ber. 7.52.

Das getrocknete Pikrat krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in gelben Nadelchen, die bei 135° schmelzen und die normale Zusammensetzung besitzen.

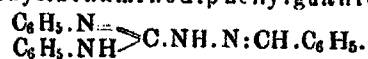
$C_{13}H_{14}N_4 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 21.54. Gef. N 21.52.

Aus Alkohol-Aether erhält man wieder das ätherhaltige Salz und zwar in schön ausgebildeten, glänzenden, gelben Nadeln, die beim Erhitzen das oben beschriebene Verhalten zeigen.

Fügt man zur concentrirten alkoholischen Lösung des Guanidins in der Wärme Oxalsäure, ebenfalls in absol. Alkohol gelöst, so beginnt sofort die Abscheidung des Oxalats in silberglänzenden Blättchen; Zusatz von Aether vervollständigt die Abscheidung. Das Oxalat schmilzt bei 209—210° unter stürmischer Zersetzung; es wird von Wasser auch bei Siedetemperatur wenig, besser von Alkohol aufgenommen. Das beim Schmelzen des Oxalats entstehende Product harrt noch der Untersuchung. Einer Stickstoffbestimmung gemäss enthält das Salz auf 1 Mol. Oxalsäure 2 Mol. Base.

$(C_{13}H_{14}N_4)_2 \cdot C_2O_4H_2$. Ber. N 20.66. Gef. N 20.24.

Benzylidenaminodiphenylguanidin,



Aminodiphenylguanidin vereinigt sich mit Benzaldehyd sofort unter Wärmeentbindung und Abscheidung von Wasser; das Condensationsproduct lässt sich jedoch nur schwer zum Krystallisiren

bringen, jedoch eignet sich zur Isolirung der Benzylidenverbindung auch hier die von Thiele beim Aminoguanidin¹⁾ angewandte Methode sehr gut. Man versetzt die wässrige Lösung des Guanidinnitrats mit 1 Tropfen Salpetersäure und schüttelt mit der berechneten Menge Benzaldehyd kräftig durch; dabei wird das Reactionsproduct als ölige, nach einiger Zeit erstarrende Masse abgeschieden; umkrystallisirt aus Alkohol, stellt es glaagänzende, wasserklare, derbe Nadeln dar, die bei 157° unter vollständiger Zersetzung schmelzen. Der Körper erweist sich als das Nitrat des Benzylidenaminodiphenylguanidins und ist dem entsprechend fast unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin, leicht löslich dagegen in siedendem Alkohol und Chloroform.

$C_{20}H_{16}N_4.HNO_3$. Ber. N 18.57. Gef. N 18.85.

Die Base krystallisirt, wie bereits bemerkt, schwer; sie wird aus der alkoholischen Lösung des Nitrats durch verdünntes Ammoniak als zähflüssiges Oel gefällt; löst man dasselbe in Alkohol und verdünnt mit Wasser bis zur Trübung, die man durch Zugabe von Aether wieder zum Verschwinden bringt, so krystallisiren nach längerer Zeit kleine, zu Drusen verwachsene, gelbliche Nadelchen aus; leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien, mit Ausnahme von Gasolin. Schmp. 121—122°. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure macht sich sofort der Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar, es liegt also zweifellos die Benzylidenverbindung vor. Das

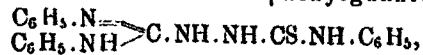
m-Nitrobenzylidenaminodiphenylguanidin,



besitzt ein erheblich besseres Krystallisationsvermögen; vereinigt man concentrirte alkoholische Lösungen von dem Guanidin und *m*-Nitrobenzaldehyd, so kommt das Condensationsproduct aus der sich gleich gelb färbenden Flüssigkeit nach kurzer Frist in intensiv gelben, atlaglänzenden Nadelchen zur Abscheidung. Ein aus verdünntem Alkohol umkrystallisirtes Präparat schmolz nicht ganz scharf gegen 130°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol.

$C_{20}H_{17}N_5O_2$. Ber. N 19.50. Gef. N 19.50.

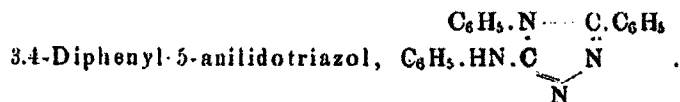
Thiocarbanilidoaminodiphenylguanidin,



aus Aminodiphenylguanidin und Phenylsenfö. Versetzt man die Guanidinbase, gelöst in wenig Alkohol, mit der entsprechenden Menge Phenylsenfö, so schießt der vorstehende Thioharnstoff nach einiger

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 36.

Unter dem Einfluss von Alkali scheint bei dem vorliegenden Säurederivat, im Gegensatz zu dem von Thiele l. c. bei den Acylguanidinen gemachten Beobachtungen, keine innere Anhydridbildung zu erfolgen, wenigstens erwies sich eine in alkalisch-alkoholischer Lösung erwärmte Probe als unverändert. Erhitzt man die Benzoylverbindung dagegen im Oelbad etwas über die Schmelztemperatur, so giebt sich der Austritt von Wasser sofort durch Aufschäumen der Schmelze zu erkennen, es resultirt das



Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in grossen, wasserklaren Säulen, deren Schmelzpunkt bei 210--211° liegt. Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, weniger in Alkohol, schwer in Aether und Benzol, so gut wie unlöslich in Ligroin und Wasser.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$. Ber. C 76.92, H 5.12.

Gef. » 76.94, » 5.18.

Die Basicität des Diphenylanilidotriazols erscheint den oben beschriebenen Triazolderivaten gegenüber abgeschwächt. Das Chlorhydrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\cdot\text{HCl}$, scheidet sich aus der Lösung der Base in warmer, verdünnter Salzsäure beim Erkalten in feinen, verfilzten Nadelchen ab, die in Wasser dissociiren; aus Alkohol-Aether wird es in derben Nadelchen gewonnen. Das Salz erweicht gegen 220° und schmilzt bei 223°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\cdot\text{HCl}$. Ber. HCl 10.47. Gef. HCl 10.26.



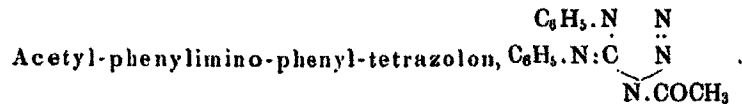
Wird die salzsaure, wässrige Lösung des Aminodiphenylguanidins mit Nitritlösung versetzt, so beginnt das Tetrazol sich sofort als weisser oder schwach gelblicher Niederschlag abzuschneiden. Das Rohproduct, das sich beim Trocknen gelb bis bräunlich färbt, fällt aus Alkohol oder Benzol, worin es sich in der Wärme leicht löst, als gallertartige, aus feinen Nadelchen bestehende Masse aus, die ihrem Verhalten nach noch nicht den Eindruck einer reinen, einheitlichen Substanz macht. Behufs Reinigung empfiehlt es sich, das Rohproduct in wenig kaltem Alkohol unter Zusatz von etwas Natronlauge zu lösen — es wird dabei spielend leicht, zweifellos unter Salzbildung, mit gelber oder rothgelber Farbe aufgenommen — und dann mit Wasser wieder zu fällen; das dabei resultirende, fast farblose, krystallinische Product kommt nun aus Alkohol in glänzenden, feinen Nadeln zur Abscheidung. Leicht löslich in warmem Alkohol und

Benzol, sehr leicht in Chloroform und ziemlich schwer in Aether. Schmp. 162—163°. Beim Erhitzen im Reagensglas erfolgt über 220° Zersetzung unter mässigem Aufschäumen, wobei sich zugleich ein intensiver Geruch nach Carbylamin verbreitet.

Das Tetrazolon ist Säuren gegenüber indifferent; es besitzt dagegen schwach saure Natur, vermöge deren es in alkoholischer Lösung mit Aetzalkali Salze bildet, die allerdings, wie aus Vorstehendem ersichtlich, durch Wasser sofort zerlegt wurden.

Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr war bereits bei 150° eine Reaction erfolgt; in dem Rohriuhalt konnte kein Anilin nachgewiesen werden, dagegen enthielt derselbe ein basisches, gelbes Oel, auf dessen Untersuchung wir verzichteten, da sich keine festen Producte daraus gewinnen liessen. — Analyse des Tetrazols:

$C_{13}H_{11}N_5$. Ber. C 65.82, H 4.64, N 29.53.
Gef. » 65.76, » 4.77, » 29.48.



Beim Aufkochen mit Essigsäureanhydrid bleibt das Tetrazolon unverändert, erhitzt man dagegen längere Zeit unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat zum Sieden, so wird eine Acetylgruppe aufgenommen. Die Acetylverbindung bildet nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wasserhelle, derbe, spiessige Krystalle, die sich sehr leicht in Benzol und Chloroform, auch leicht in siedendem Alkohol, Aether und Ligroin, schwer in Gasolin lösen; sie erweichen gegen 85° und schmelzen bei 88—89°.

$C_{15}H_{13}N_5O$. Ber. N 25.09. Gef. N 25.15.

Da die Darstellung der Aminoditolyguanidine und ihrer Derivate nicht wesentlich von der der betreffenden Phenylverbindungen abweicht, so können wir uns im Folgenden auf die Wiedergabe der Eigenschaften beschränken.



aus Diorthotolythioharntsoff und Hydrazin. Die analog wie beim Thiocarbanilid beschickten Druckröhren hatten sich beim Erkalten bereits mit glänzenden Nadeln erfüllt, der Rest der Base wurde durch allmählichen Zusatz von Wasser zur Abscheidung gebracht. Für die weitere Verarbeitung ist das Rohproduct hinlänglich rein; zur Analyse wurde es aus Alkohol umkrystallisirt, wobei es in glänzenden, farblosen Nadeln anschießt, die bei 120° schmelzen. Die Substanz wird von den gebräuchlichen Solventien, mit Ausnahme von Gasolin, in reichlichen Mengen aufgenommen, jedoch schwerer als das Aminodiphenylguanidin.

Eine nach der Gefriermethode in Benzol als Lösungsmittel ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab die erwarteten Zahlen:

$C_{15}H_{18}N_4$. Ber. M 254. Gef. M 238, 251.

Ber. C 70.86, H 7.08, N 22.05.

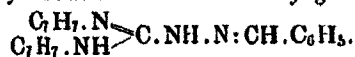
Gef. » 70.96, » 7.19, » 21.89.

Das Nitrat, $C_{15}H_{18}N_4 \cdot HNO_3$, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Eindunsten der wässrigen Lösung blieb es als farblos, dicker Syrup zurück; aus Alkohol-Aether wurde es in zu Büscheln verwachsenen, quadratischen Blättern erhalten. Schmp. 118—119°.

$C_{15}H_{18}N_4 \cdot HNO_3$. Ber. N 22.07. Gef. N 21.95.

Das Sulfat bildet feine, verfilzte Nadeln (aus Alkohol-Aether), die ebenfalls in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Benzylidenaamino diorthotolylguanidin,



Die Condensation der Guanidinbase mit Benzaldehyd vollzieht sich unter schwacher Erwärmung. Das Reactionsproduct besitzt erheblich besseres Krystallisationsvermögen als die Benzylidenverbindung der Diphenylbase, und zwar setzt es sich aus Alkohol in zu runden Aggregaten vereinigten, gelblichen Nadeln ab. Schmp. 125—126°. Leicht löslich in warmem Benzol, weniger leicht in Alkohol und Aether, sehr schwer in Gasolin.

$C_{27}H_{27}N_4$. Ber. N 16.37. Gef. N 16.44.



entsteht in lebhafter Reaction, wenn Aminoditolylguanidin mit Essigsäureanhydrid übergossen wird; auf Zusatz von Wasser, vollends beim Neutralisiren der essigsauren Lösung mit Soda wird das Triazol gleich krystallinisch gefällt. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten siedendes Benzol, in welchem der Körper, im Gegensatz zu Alkohol, sich ziemlich schwer löst, und zwar fällt daraus beim Erkalten eine glänzende Krystallmasse nieder, die aus Aggregaten von farblosen, kleinen Prismen besteht. Schmp. unscharf bei 172—175°.

$C_{17}H_{18}N_4$. Ber. N 20.15. Gef. N 19.94.



fällt sofort in verfilzten Nadelchen aus, wenn die salzsaure, wässrige Lösung des Aminodiorthotolylguanidins mit Nitritlösung versetzt wird. Das — in der gleichen Weise wie beim Phenylderivat — gereinigte

Product stellt weisse, glänzende Nadeln dar, die bei 152° schmelzen und sich im Uebrigen ganz wie das entsprechende Phenyltetrazolon verhalten.

$C_{15}H_{13}N_5$. Ber. N 26.41. Gef. N 26.47.

Aminodiparatolyguanidin, $\begin{matrix} C_7H_7.N \\ C_7H_7.NH \end{matrix} > C.NH.NH_2$,

aus Diparatolythioharnstoff und Hydrazin. Die Base kommt aus der Reactionsflüssigkeit gleich in farblosen, derben Krystallen oder Blättern zur Abscheidung. Bei langsam erfolgender Krystallisation aus Alkohol bilden sich schöne, glasglänzende, wasserhelle Prismen oder Säulen. Schmp. 152°. Von kaltem Alkohol und Aether wird der Körper ziemlich schwer aufgenommen, leicht dagegen von Alkohol wie von Benzol in der Wärme.

Die Salze — Chlorhydrat, Sulfat, wie auch das Nitrat — sind leicht löslich; keines ist durch besondere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

$C_{15}H_{13}N_4$. Ber. C 70.86, H 7.08, N 22.01.
Gef. » 70.76, » 7.48, » 21.94.

Benzylidenverbindung, $\begin{matrix} C_7H_7.N \\ C_7H_7.NH \end{matrix} > C.NH.N:CH.C_6H_5$.

Aus Alkohol in gelblichen, zu Krusten vereinigten Nadelchen. Schmp. 123—124°. In Alkohol und Benzol in der Wärme leicht löslich, schwerer in Aether, sehr schwer in Gasolin. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Benzaldehyd abgespalten.

$C_{22}H_{22}N_4$. Ber. N 16.37. Gef. N 16.44.

o-Oxybenzyliden-Verbindung,

$\begin{matrix} C_7H_7.N \\ C_7H_7.NH \end{matrix} > C.NH.N:CH.C_6H_4.OH$,

aus Aminodiparatolyguanidin und Salicylaldehyd. Schwach gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol), leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Die Verbindung wird von wässrigem Aetzalkali nicht aufgenommen, dagegen erfolgt in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Natronlauge Salzbildung, wie der sofort eintretenden, intensiven Gelbfärbung der Lösung zu entnehmen ist, auch wird bei einem Ueberschuss von concentrirter Natronlauge das Natriumsalz in glänzenden Blättchen von gelber Farbe abgeschieden. Durch Wasser wird das Salz sofort wieder zerlegt.

$C_{23}H_{22}N_4O$. Ber. N 15.64. Gef. N 15.66.

sonderen Dank ausspreche, wurde fractionirt und nach der Sandmeyer'schen Methode in das Nitril übergeführt, indem diazotirte salzsaure *m*-Toluidinlösung in heisse, frisch bereitete Kupfercyanür-lösung eingetragen wurde.

Das entstandene Nitril wurde mit Wasserdämpfen überdestillirt. Durch Ausschütteln mit Aether wurde das gelbe Oel von der wässrigen Flüssigkeit getrennt. Um mitüberdestillirte Kresole zu entfernen, wurde die ätherische Lösung mit Natronlauge geschüttelt, wobei die Kresole in wasserlösliche Natriumsalze übergangen. Die ätherische Flüssigkeit lieferte nach dem Trocknen über Chlorcalcium beim Fractioniren reines *m*-Tolunitril vom Sdp. 206—210°¹⁾.

m-Tolubenzylamin.

Das *m*-Tolunitril wurde nach der Ladenburg'schen Methode der Reduction unterworfen. Je 10 g Nitril wurden in einem geräumigen Kolben, der mit einem möglichst langen, aufsteigenden Kühler verbunden war, mit der 30-fachen Menge ganz absoluten Alkohols auf dem Wasserbade erhitzt und zu der siedenden Flüssigkeit 30 g metallisches Natrium, welches in kleine Stücke zerschnitten und unter wasserfreiem Aether getrocknet war, allmählich eingetragen. Nach dem Erkalten wurde das entstandene Natriumäthylat mit etwa der gleichen Menge Wasser zersetzt, der Alkohol abdestillirt, wobei Spuren der Base mit übergangen, die dadurch gewonnen wurden, dass das alkoholische Destillat mit Salzsäure angesäuert und die salzsaure Base vom Alkohol durch Destillation befreit wurde.

Die alkalische Lösung wurde darauf der Dampfdestillation unterworfen. Dabei ging die Base als farbloses Oel über. Die überdestillirte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure neutralisirt, filtrirt, bis auf etwa 50 ccm eingedampft und im Schütteltrichter mit Natronlauge versetzt. Es schied sich die Base als hellgelbes Oel ab, welches mit Aether aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem Verjagen des Aethers destillirt wurde. Die Hauptmenge der Base ging zwischen 192 und 195° über.

Statt das Natriumäthylat mit Wasser zu zersetzen, wurde später ein anderer Weg eingeschlagen. Zu der alkoholischen Lösung des Natriumäthylats wurde concentrirte Salzsäure unter guter Kühlung des Kolbens bis zur sauren Reaction allmählich hinzugefügt. Von der alkoholischen Lösung, welche jetzt das salzsaure Salz der Base enthielt, wurde das unlösliche Chlornatrium abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt. Aus der alkalischen Lösung wurde die freie Base wieder mit Wasserdampf übergetrieben und auf dieselbe Weise wie

¹⁾ Diese Berichte 22, 841.

vorhin gewonnen. Bei beiden Methoden war die Ausbeute dieselbe und betrug etwa 35 pCt. des angewandten Nitrils.

Die so dargestellte, anfangs farblose, später sich gelblich färbende Flüssigkeit vom Sdp. 192—195° zeigte stark basische Eigenschaften, besass aminartigen Geruch, der an Häringlake erinnerte und zog aus der Luft Kohlensäure an.

0.1201 g Subst.: 12.6 ccm N (20°, 753.2 mm).

$C_6H_4(CH_2)CH_2.NH_2$. Ber. N 11.57. Gef. N 11.89.

Diese Base, *m*-Tolubenzylamin, musste identisch sein mit dem Körper, den Brömme¹⁾ aus *m*-Xylylphtalimid und Salzsäure erhielt und *m*-Xylylamin nannte. (Ich werde auch im Folgenden die Namen Tolubenzylamin und Xylylamin zur Bezeichnung der Herkunft der Basen vorläufig beibehalten.) Die Angaben Brömme's über Siedepunkte der Base, sowie die Schmelzpunkte verschiedener Salze stimmten durchaus nicht mit den von mir erhaltenen Zahlen der entsprechenden Tolubenzylaminverbindungen überein. Es war:

	nach Brömme
Tolubenzyl-Amin, Sdp. 192—195°,	Xylyl-Amin, Sdp. 201—202°,
» Chlorid, Schmp. 184°,	» ? von Br. nicht angegeben,
» Oxalat, Schmp. 168°,	» Oxalat, Schmp. 172°,
» Pikrat, als Oel erhalten,	» Pikrat, Schmp. 156°,
» Pt-Doppelsalz, Schmp. 174°,	» Pt-Doppelsalz, Schmp. 212°.

Vollkommen übereinstimmend wurde nur der Schmelzpunkt der betreffenden Harnstoffverbindung gefunden, nämlich 148°, wie ihn auch Brömme angiebt.

Dagegen zeigte eine Base, welche Pieper²⁾ durch Erhitzen von Xylylchlorid mit alkoholischem Ammoniak auf 116°, neben Diamin und Triamin, erhielt und auch Xylylamin nannte, und welche von Beilstein in seinem Handwörterbuch der organischen Chemie (3. Auflage, II. Theil, S. 545) als vermuthliches *m*-Tolylmethylamin bezeichnet wird, dieselben Eigenschaften, wie das von mir dargestellte Tolubenzylamin. Pieper giebt als Siedepunkt der Base 196° an und als Schmelzpunkt des Chlorides 185°, während als entsprechende Zahlen für Tolubenzylamin 192—195° resp. 184° gefunden wurden. Auch das aus den Salzen durch Natronlauge zurückerhaltene Tolubenzylamin sott wieder bei 192—195°.

Es lag daher die Vermuthung nahe, dass zunächst *m*-Tolubenzylamin mit dem von Pieper dargestellten Xylylamin identisch war, und dass ferner die Abweichungen beider von den Angaben über Brömme's Xylylamin auf eine eventuelle Isomerie zwischen den beiden erstgenannten Körpern einerseits und Brömme's Xylylamin andererseits zurückzuführen sei.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2701.

²⁾ Ann. d. Chem. 151, 129.

Da eine Isomerie zwischen dem *m*-Tolubenzylamin und dem *m*-Xylylamin schwer zu erklären wäre, so beschloss ich zunächst, die Angaben Brömme's auf ihre Richtigkeit zu prüfen und danach *m*-Xylylamin darzustellen.

Xylylphthalimid¹⁾, das durch Einwirkung von *m*-Xylylbromid auf Phthalimidkalium erhalten war, wurde mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr 1–2 Stunden bei 180–200° erhitzt. Die Krystallmasse wurde mit Wasser versetzt und die Mischung von abgeschiedener Phtalsäure durch Filtration befreit. Aus der salzsauren klaren Flüssigkeit wurde durch überschüssige Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt, welche mit Aether aufgenommen und fractionirt wurde; sie sott bei 199–200° (747 mm Barometerstand) und zeigte die von Brömme angegebenen Eigenschaften.

Der Schmelzpunkt des salzsauren Salzes wurde bei 208° liegend gefunden, also auch nicht übereinstimmend mit dem des salzsauren Tolubenzylamins (184°) und dem Xylylamin von Pieper (185°). Die Angaben Brömme's über die Platinchloriddoppelverbindung (Schmp. 213°) und den Xylylharnstoff (Schmp. 148°) wurden durch meine Schmelzpunktbestimmungen bestätigt. Die Platinverbindung des *m*-Xylylamins wurde analysirt.

0.1289 g exsiccatorrockne Sbst.: 0.0385 g Pt.

$(C_8H_9.NH_2.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 29.91. Gef. Pt 29.87.

Der Umstand nun, dass die Harnstoffverbindungen des Xylylamins und des Tolubenzylamins in Bezug auf die Schmelzpunkte genau übereinstimmten, ferner die Thatsache, dass der Tolubenzylharnstoff vollkommen rein erhalten wurde, führte mich darauf, aus dem Tolubenzylharnstoff die Base zurückzugewinnen. Die Reinheit des Tolubenzylharnstoffes wurde durch die Analyse bewiesen:

0.1988 g Sbst.: 0.1335 g H₂O, 0.4787 g CO₂.

$C_8H_9.NH.CO.NH_2$. Ber. C 65.85, H 7.32.
Gef. » 65.67, » 7.46.

m-Tolubenzylharnstoff.

Salzsaures Tolubenzylamin wurde in Wasser gelöst und dazu eine wässrige Lösung der äquivalenten Menge von cyansaurem Kalium hinzugefügt; nach gelindem Erhitzen auf dem Wasserbade trat die Bildung des Harnstoffes ein, der von der Mutterlauge getrennt und aus Wasser umkrystallisirt wurde. Beim Erkalten der Lösung schieden sich feine, weisse Nadeln ab, welche den Schmp. 148° besaßen und die oben angegebenen Analysenwerthe lieferten.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2700.

Dieser Tolubenzylharnstoff wurde, mit concentrirter Natronlauge gemischt, in einem Destillirkolben vorsichtig erhitzt. Es wurde dadurch die Base wieder in Freiheit gesetzt und ging mit den Wasserdämpfen über; zu gleicher Zeit bildete sich Ammoniak, während Natriumcarbonat in dem Kolben zurückblieb. Die Base wurde mit Aether aufgenommen, getrocknet und destillirt. Fast die gesammte Menge der Base soll bei 198—199°, also nur um einen Grad niedriger, als das *m*-Xylylamin, wodurch schon mit ziemlicher Sicherheit die Identität von *m*-Tolubenzylamin und *m*-Xylylamin dargelegt wurde. Zum ferneren Nachweise der Identität der beiden Basen wurden aus dem gereinigten Tolubenzylamin folgende Salze dargestellt:

Das salzsaure Salz wurde in farblosen Büscheln erhalten, deren Schmelzpunkt glatt bei 208° lag. Das schwefelsaure Salz bildete weisse Blättchen, welche bei 248° unter Zersetzung schmelzen. Der Schmelzpunkt der Platinverbindung lag bei 213°.

Eine Platinbestimmung ergab in 0.1534 g Sbst.: 0.0459 g Pt.

$(C_8H_9.NH_2.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 29.91. Gef. Pt 29.92.

Die aus dem Tolubenzylharnstoff rückwärts dargestellte Base zeigte also jetzt dieselben Eigenschaften wie die entsprechenden Verbindungen des *m*-Xylylamins, sodass an einer Identität der beiden Basen nicht mehr zu zweifeln war. Die Verschiedenheit der Siede- und Schmelz-Punkte der Basen resp. ihrer Salze kann nur dadurch erklärt werden, dass das Tolubenzylamin fremde Beimengungen enthielt, Verunreinigungen, welche sich auch in dem von Pieper dargestellten Xylylamin vorfinden mussten.

Aus dem *m*-Xylylamin wurde noch Folgendes dargestellt:

Quecksilberdoppelsalz.

Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren *m*-Xylylamins mit kalt gesättigter Quecksilberchlorid-Lösung, so entsteht ein weisser Niederschlag, der in heissem Wasser leicht löslich ist und beim Umkrystallisiren weisse Blättchen bildet, deren Schmelzpunkt bei 184° liegt. Die Analyse rechtfertigte die Formel



0.1837 g Sbst.: 0.2207 g CO₂, 0.0707 g H₂O. — 0.4218 g Sbst.: 0.1692 g HgS.

Ber. C 32.87, H 4.11, Hg 34.25.

Gef. » 32.77, » 4.27, » 34.58.

Es verbindet sich also 1 Mol. Quecksilberchlorid mit 2 Mol. salzsaurer Base.

Das Goldchloriddoppelsalz konnte nicht erhalten werden, da Goldchlorid beim Zusatz zur salzsauren Lösung der Base zu metallischem Golde reducirt wurde.

$$m\text{-Xylylalkohol, } C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (3) \end{matrix}$$

6 g Xylylamin wurden in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure gelöst und dazu eine Lösung von 4 g Kaliumnitrit, etwas mehr als die theoretische Menge, hinzugefügt. Schon in der Kälte fand schwache Stickstoffentwicklung statt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich auf der Flüssigkeit ein dunkelbraunes Oel ab, welches mit Aether aufgenommen wurde. Der Aether wurde verjagt und das dunkelbraune Oel mittels Wasserdampf gereinigt. Es ging ein hellgelbes Oel über, welches mit Aether von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und nach dem Trocknen destillirt wurde. Bei 213—215° ging der Alkohol als fast farblose Flüssigkeit über; er besass somit dieselben Eigenschaften, wie der von Radziszewski und Wispek¹⁾ durch Verseifen des *m*-Xylylessigsäureesters erhaltene *m*-Xylylalkohol.

$$m\text{-Xylylaldehyd, } C_6H_4(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$$

Der Xylylalkohol wurde in der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure suspendirt und tropfenweise eine Lösung der entsprechenden Menge doppeltchromsauren Kaliums hinzugefügt. Kühlung erwies sich nicht als nothwendig. Die Flüssigkeit, welche starken Bittermandelölgeruch zeigte, wurde der Dampfdestillation unterworfen, wobei der Aldehyd als ein hellgelbes Oel überging, welches in die Natriumbisulfitverbindung übergeführt wurde. Aus dieser Verbindung, welche weisse, seidenglänzende Schuppen darstellte, wurde durch Natronlauge der Aldehyd wieder abgeschieden, der in Aether gelöst, getrocknet und destillirt wurde. Er sott bei 197—198° und stellte ein farbloses, lichtbrechendes Oel dar, welches starken Bittermandelölgeruch besass. Der Körper reducirte ammoniakalische Silberlösung und zeigte in allem dieselben Eigenschaften des Aldehydes, den Bornemann²⁾ nach der Étard'schen Reaction durch Einwirkung von Chromylchlorid auf *m*-Xylol erhalten hatte.

$$\text{Semicarbazon des } m\text{-Xylylaldehyds, } C_6H_5:N \cdot \text{HN} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$$

Salzsaures Semicarbazid (1 g) wurde mit Natriumacetat (1.5 g) in wenig Wasser gelöst und eine alkoholische Lösung von 1 g *m*-Xylylaldehyd hinzugefügt. Beim Umrühren entstand sofort ein dicker Krystallbrei, welcher mit Alkohol bis zur klaren Lösung versetzt wurde. Nach längerem Stehen schieden sich an der Wandung des Gefässes feine, weisse Nadeln ab, deren Menge dadurch vermehrt wurde, dass die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt wurde, worauf ein krystallinischer Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend, entstand.

¹⁾ Diese Berichte 15, 1747.

²⁾ Diese Berichte 17, 1462.

Das Semicarbazon schmilzt glatt bei 216°, ist in Alkohol und Aether löslich, dagegen unlöslich in Wasser.

0.1636 g Sbst.: 0.0958 g H₂O, 0.3665 g CO₂.

C₉H₁₁N₃O. Ber. C 61.02, H 6.23.

Gef. » 61.09, » 6.50.

m-Methylphenyläthylamin, C₈H₉ $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array} \right.$

Nach den Angaben von Radziszewski und Wispek¹⁾ wurde aus *m*-Xylylbromid und Cyankalium Methylphenylessigsäurenitril (*m*-Xylycyanid) dargestellt. Das Nitril wurde 10-grammweise der Reduction nach der Ladenburg'schen Methode unterworfen und in derselben Weise behandelt, wie das *m*-Tolunitril. Es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, die stark alkalisch reagirte, begierig Kohlensäure aus der Luft anzog, aber wenig ausgeprägten Geruch besass. Der Siedepunkt der Base liegt bei 214–215° unter 744 mm Druck.

0.1157 g Sbst.: 10.5 ccm N (20°, 754 mm).

C₉H₁₃N. Ber. N 10.37. Gef. N 10.80.

Das salzsaure Salz bildet sich leicht unter starker Wärmeentwicklung beim Neutralisiren der Base mit verdünnter Salzsäure und bildet nach dem Umkrystallisiren weisse, feine Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 159° liegt.

Das Platindoppelsalz lässt keine Krystallform erkennen; es schmilzt bei 243° unter Verkohlung.

0.0844 g Sbst.: 0.0240 g Pt.

(C₉H₁₁.NH₂.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 28.68. Gef. Pt 28.51.

Goldchloriddoppelsalz.

Beim Versetzen einer wässrigen Lösung der salzsauren Base mit Goldchlorid entsteht sofort ein hellgelber Niederschlag, der sich theilweise in warmem Wasser löst, theils sich als Oel zu Boden setzt. Beim Erkalten wird das Oel krystallinisch fest, und es scheidet sich das gelöste Salz in grossen goldglänzenden Blättchen ab, die in warmem Wasser, auch in Aether, leicht löslich sind. Beim Erhitzen sintert die Verbindung bei 73° und schmilzt undeutlich bei 85°.

0.2356 g exsiccatorrockne Sbst.: 0.0977 g Au.

C₉H₁₁.NH₂.HCl.AuCl₃. Ber. Au 41.47. Gef. Au 41.46.

Pikrat, C₈H₉(CH₃).CH₂.CH₂.NH₂, C₆H₃(NO₃)₃.OH.

Werden äquivalente Mengen der Base und Pikrinsäure, beide in alkoholischer Lösung zusammengebracht, so bilden sich beim Verdunsten des Alkohols schöne gelbe Blättchen, die in Wasser unlöslich sind. Das Salz schmilzt glatt bei 173°.

¹⁾ Diese Berichte 15, 1282.

0.1648 g Sbst.: 0.0691 g H₂O, 0.2990 g CO₂. — 0.2016 g Sbst.: 27 cem N (18°, 746 mm).

C₁₅H₁₆O₇N₄. Ber. C 49.45, H 4.40, N 15.38.
Gef. » 49.48, » 4.65, » 15.17.

Der Harnstoff wird in gleicher Weise erhalten, wie der Tolu-
benzylharnstoff. Er bildet weisse Blättchen, die bei 84° schmelzen.

0.1665 g Sbst.: 0.4104 g CO₂, 0.1190 g H₂O.

C₉H₁₁.NH.CO.NH₂. Ber. C 67.42, H 7.86.
Gef. » 67.22, » 7.93.

Benzoyl-*m*-methylphenyläthylamin, C₉H₁₁.NH.CO.C₆H₅.

Salzsaure Base wurde mit Natronlauge und Benzoylchlorid kurze
Zeit geschüttelt. Beim Ausschütteln der weissen Krystallmasse mit
Aether wurde von diesem die Benzoylverbindung aufgenommen. Nach
dem Verdunsten des Aethers blieb ein hellgelbes Oel zurück, welches
wegen Mangel an Material durch Destillation nicht gereinigt werden
konnte. Nach mehrtägigem Stehen erstarrte das Oel zu einer festen
krystallinischen Masse, welche analysirt wurde.

0.1498 g Sbst.: 0.4398 g CO₂, 0.1056 g H₂O.

C₁₆H₁₇ON. Ber. C 80.33, H 7.11.
Gef. » 80.07, » 7.83.

N-*m*-Tolyl-äthyl-dihydroisindol, C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle$ N.C₉H₁₁.

Die Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf primäre aromatische
Amine hängt davon ab, ob das Amin einen zur Amidogruppe ortho-
ständigen Substituenten besitzt oder nicht. Im ersten Falle entsteht
ein Xylylendiaminderivat, C₆H₄(CH₂.NH.R)₂, während im zweiten
Falle unter Ringbildung ein Dihydroisindolderivat gebildet wird¹⁾.
Ein derartiger Körper musste auch bei der Einwirkung von *o*-Xylylen-
bromid auf *m*-Methylphenyläthylamin entstehen. Es wurden 2.6 g
o-Xylylenbromid in Alkohol gelöst und mit 4 g der dreifachen äqui-
valenten Menge, der freien Base eine Stunde am Rückflusskühler er-
hitzt, wobei die farblose Flüssigkeit sich röthlich färbte.

Der Alkohol wurde abdestillirt, wobei, ausser bromwasserstoff-
saurer Base, ein in Wasser unlösliches Oel zurückblieb, welches mit
Aether aufgenommen und getrocknet wurde. Nach dem Verjagen des
Aethers hinterblieb wieder ein öliger Rückstand, der auch in der
Kälte nicht fest wurde. Da wegen Mangel an Material davon abge-
sehen werden musste, das Oel durch Destillation im Vacuum zu
reinigen, so wurde zur Analyse die Platinchlorid-Doppelverbindung
herangezogen.

¹⁾ Scholtz, diese Berichte 31, 414, 627.

Das Oel wurde mit concentrirter Salzsäure übergossen, wobei es theilweise verharzte, theils in Lösung ging. Die farblose filtrirte Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Platinchlorid-Lösung versetzt. Es entstand ein gelber Niederschlag, der sich beim Erwärmen theilweise schmierig zusammenballte. Die klare, heisse Lösung liess beim Erkalten das Doppelsalz in kleinen, gelben Krystallen fallen, welche bei 216° undeutlich unter Verkohlung schmolzen.

Eine Platinbestimmung ergab in 0.0936 g bei 100° getrockneter Substanz 0.0212 g Pt.

$(C_{17}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.41. Gef. Pt 22.65.

Es war also auch in diesem Falle Ringbildung eingetreten.

175. A. Ladenburg und K. Scholtze: Ueber $\alpha\alpha_1$ -Methylpyridinocarbonsäure.

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

Das von dem Einen von uns (L.) entdeckte $\alpha\alpha_1$ -Lutidin¹⁾ ist jetzt durch die Fabrik Erkner in grösserer Menge zugänglich. Man gewinnt es verhältnissmässig leicht, wenn man die von dort bezogene Fraction 142—147° nach der früher beschriebenen Methode durch das Hg-Salz reinigt, wodurch man die reine Base von den dort angegebenen Eigenschaften gewinnt.

Früher standen nur kleine Mengen der Base zu Gebote, sodass nur die Dicarbonsäure durch Oxydation gewonnen werden konnte. Es ist uns jetzt verhältnissmässig leicht geworden, auch die Monocarbonsäure, die α -Picolin- α -carbonsäure, daraus darzustellen.

Zu diesem Zwecke oxydirt man 10 g Base mit 30 g $KMnO_4$ in 3-procentiger Lösung bei 50—60°. Die entstandene Säure wird mit Hilfe des Cu-Salzes isolirt. Dieses krystallisirt in hellblauen, scharf ausgebildeten, kleinen Krystallen, ist in kaltem Wasser schwer und auch in heissem Wasser nicht leicht löslich. Es zersetzt sich bei 252—253°. Die Analyse führt zur Formel $(C_7H_6NO_2)_2Cu + H_2O$.

Ber. C 47.50, H 3.96, Cu 17.90.

Gef. » 47.40, » 4.21, » 17.56.

Die aus dem Cu-Salz isolirte Säure krystallisirt in farblosen, glänzenden, kleinen Nadeln und ist selbst in kaltem Wasser leicht löslich. Nach dem Trocknen an der Luft hat sie die Formel $C_7H_7NO_2 + H_2O$.

Ber. C 54.19, H 5.80.

Gef. » 54.06, » 6.00.

Sie schmilzt im Krystallwasser bei 95°. Ihre nähere Untersuchung behalten wir uns vor.

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 1.

176. J. Schlossberg: Zur Kenntniss einiger Racemkörper.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingeg. am 31. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Nach der von Roozeboom¹⁾ und Ladenburg²⁾ angegebenen Methode zur Erkennung von Racemkörpern unternahm ich es, die racemische Natur einiger Salze der Traubensäure und Pyroweinsäure, sowie einiger Säuren nachzuweisen. Die Methode, die der letztgenannte Forscher an der Traubensäure und Pyroweinsäure zuerst erprobt hatte und deren Brauchbarkeit und Einfachheit aus den folgenden Bestimmungen zu ersehen ist, besteht bekanntlich darin, dass man zuerst die Löslichkeit des inactiven Körpers bei einer bestimmten Temperatur feststellt; dann setzt man einen kleinen Theil eines der activen Componenten zu der gesättigten Lösung des inactiven Körpers und bestimmt wieder die Löslichkeit bei derselben Temperatur. Aendert sich die Löslichkeit und wird die Lösung activ, so liegt eine racemische Verbindung vor, bleibt sie unverändert, so ist der inactive Körper als ein Gemisch der beiden activen Componenten zu betrachten, falls die Lösung optisch inactiv geblieben ist.

Ich untersuchte zunächst, ob sich die racemische Natur der Traubensäure bei einigen ihrer Doppelsalze wiederfindet.

Traubensaures Natriumlithium, $\text{NaLi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) + 2\text{H}_2\text{O}$, das durch Neutralisation gleicher Mengen Traubensäure mit den Carbonaten dieser Alkalien dargestellt wurde, krystallisirt in grossen, durchsichtigen, würfelförmigen Krystallen mit 2 Molekülen Krystallwasser. Für das Krystallwasser waren folgende Analysen entscheidend.

1.3450 g Salz: 0.2305 g H_2O = 2 Moleküle Krystallwasser. — 1.1224 g Salz: 0.1892 g H_2O = 2 Moleküle Krystallwasser. — 1.4730 g Salz: 0.2464 g H_2O = 1.98 Moleküle Krystallwasser.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden bei 20° ausgeführt. Nach völligem Eindampfen und Trocknen des Rückstandes ergab sich in 100 g Lösung:

19.945 g	}	im Mittel 19.965 g Salz.
19.987 »		
19.963 »		

Rechts-weinsaures Natriumlithium, $\text{NaLi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) + \text{H}_2\text{O}$, das in kleinen, weissen Nadelchen krystallisirt, lieferte bei der Krystallwasserbestimmung folgende Zahlen:

1.1540 g Salz: 0.1124 g H_2O = 0.97 Moleküle Krystallwasser. — 1.6049 g Salz: 0.1523 g H_2O = 1.03 Moleküle Krystallwasser.

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 28, 494.

²⁾ Diese Berichte 32, 864, 1822.

Als dieses Salz zu der gesättigten inactiven Lösung hinzugesetzt wurde, änderte sich die Löslichkeit und zwar so, dass in 100 g Lösung

22.531 g }
 22.582 » } im Mittel 22.546 g des Salzgemisches.
 22.526 » }

enthalten waren.

Es zeigt sich also, dass nach Zugabe des Rechts-Natriumlithiumtartrats zu der Lösung des inactiven Salzes

$$22.546 - 19.965 = 2.581 \text{ g Salz}$$

mehr in 100 g Lösung enthalten waren, als wenn nur inactives Natriumlithiumtartrat vorhanden war. Es ist dies ein Beweis dafür, dass das inactive Salz thatsächlich ein wahres Racemat ist. Ein zweiter Beweis wurde noch dadurch erbracht, dass die Lösung des Gemisches von inactivem und Rechts-Tartrat die Ebene des polarisirten Lichtstrahles deutlich nach rechts drehte.

Traubensaures Kaliumlithium, $\text{KLi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) + \text{H}_2\text{O}$.

Von diesem Salz, das schon von Scacchi¹⁾ dargestellt worden ist und klinorhombische Krystalle bildet, enthielt die bei 20° gesättigte Lösung in je 100 g Lösung:

35.163 g }
 35.183 » } im Mittel 35.186 g Salz.
 35.214 » }

Nach Zusatz des mit einem Molekül Krystallwasser in rhombischer Form krystallisirenden rechtsweinsauren Kaliumlithiums²⁾ zur Lösung des inactiven Salzes ergab sich, dass in 100 g der gesättigten Lösung enthalten waren:

37.829 g }
 37.840 » } im Mittel 37.821 g des Salzgemisches.
 37.794 » }

Auch hier zeigte sich zwischen der Löslichkeit des inactiven Salzes und des Salzgemisches eine Differenz von

$$37.821 - 35.186 = 2.635.$$

Es lag also in dem inactiven Kaliumlithiumtartrat eine racemische Verbindung vor. Dieser Beweis fand noch seine Bestätigung darin, dass die gesättigte Lösung des Salzgemisches im Polarimeter bei einer Rohrlänge von 1 dm einen Ablenkungswinkel von 0.5° zeigte.

Traubensaures Ammoniumlithium, $(\text{NH}_4)\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) + \text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz wurde ebenfalls zuerst von Scacchi dargestellt. Es krystallisiert wie das inactive Kaliumlithiumtartrat klinorhombisch.

¹⁾ Memorie d. Acc. di Napoli, t. VII, 1867.

²⁾ Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie, Bd. XIII, 167.

100 g gesättigte Lösung enthalten bei 20°:

13.078 g }
13.109 » } im Mittel 13.104 g Salz.
13.125 » }

Rechtsweinsaures Ammoniumlithium,



wurde in kleinen, säulenförmigen Krystallen, die sich als krystallwasserhaltig erwiesen, erhalten.

1.6474 g Salz: 0.0859 g H₂O = 0.51 Moleküle Krystallwasser. — 1.1643 g Salz: 0.0621 g H₂O = 0.53 Moleküle Krystallwasser.

Nach Zugabe dieses Salzes zur gesättigten inactiven Lösung erhielt ich folgende Resultate.

In 100 g Lösung bei 20° waren enthalten:

14.163 g }
14.214 » } im Mittel 14.186 g des Salzgemisches.
14.192 » }

Auch hier zeigte sich im Verhältniss zur ersten Versuchsreihe eine Zunahme der Löslichkeit um

$$14.186 - 13.104 = 1.082.$$

Ferner wurde constatirt, dass die Lösung nach Zugabe des activen Salzes optisch activ war und zwar rechtsdrehend.

Traubensaures Kaliumnatrium, $\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) + 3\text{H}_2\text{O}$.

§ Dieses Salz, das 3 Moleküle Krystallwasser enthält und triklin krystallisirt, wurde zuerst von Wyruboff¹⁾ eingehend untersucht. Er zeigte, dass das traubensaure Kaliumnatrium ein vollkommenes Analogon des inactiven Natriumammoniumtartrats sei, welches unterhalb 27° als Gemisch, oberhalb als Racemat existirt. Die Existenz des inactiven Kaliumnatriumtartrats ist ebenfalls durch zwei Umwandlungstemperaturen bedingt; nur liegen diese weiter von einander. So spaltet sich das inactive Kaliumnatriumtartrat erst ungefähr bei — 6° in die activen Tartrate und bei 33° in die einzelnen Racemate. Ich liess das Salz bei Zimmertemperatur (15—20°) krystallisiren.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden bei 20° ausgeführt und ergaben folgende Werthe.

In 100 g Lösung waren enthalten:

62.880 g }
62.775 » } im Mittel 62.839 g Salz.
62.863 » }

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. (6) 9, 232.

Nach Zugabe von Rechts-Kaliumnatriumtartrat zu der gesättigten Lösung stieg die Löslichkeit und zwar befanden sich in 100 g Lösung:

63.521 g }
63.484 » } im Mittel 63.499 g des Salzgemisches.
63.493 » }

Es ergab sich eine Differenz der beiden Versuchereihen von
 $63.499 - 62.839 = 0.660$.

Die Lösung des Gemisches war optisch activ.

Das inactive Kaliumnatriumtartrat ist also bei 20° eine racemische Verbindung, was mit den Untersuchungen von Wyruboff in Einklang steht.

Mir lag ferner daran, bei einigen Salzen der Pyroweinsäure deren Natur nachzuweisen.

Neutrales inactives pyroweinsaures Kalium,
 $K_2C_6H_6O_6 + H_2O$,

krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser.

Die Löslichkeit in 100 Theilen Wasser bei 20° beträgt:

56.382 Theile }
56.331 » } im Mittel 56.327 Theile.
56.270 » }

Nach Zusatz von neutralem rechtspyroweinsaurem Kalium zur gesättigten Lösung des inactiven Salzes ergab sich in 100 Theilen Lösung bei derselben Temperatur:

57.670 Theile }
57.592 » } im Mittel 57.616 Theile des Salzgemisches.
57.574 » }

Es war somit gegen die vorhergegangenen Bestimmungen die Löslichkeit um

$$57.616 - 56.327 = 1.289$$

gestiegen. Die Lösung des Gemisches war rechtsdrehend.

Neutrales inactives pyroweinsaures Natrium,
 $Na_2C_6H_6O_6 + 6H_2O$,

krystallisirt in weissen Nadelchen und enthält 6 Moleküle Krystallwasser. Von diesem Salze wurden in 100 g Lösung nachgewiesen:

39.754 g }
39.701 » } im Mittel 39.726 g Salz.
39.725 » }

Zu der inactiven Lösung wurde neutrales rechtspyroweinsaures Natrium gegeben; es befanden sich dann in 100 g Lösung:

41.061 g }
41.133 » } im Mittel 41.098 g des Salzgemisches,
41.102 » }

es hatte also eine Erhöhung der Löslichkeit um

$$41.098 - 39.726 = 1.372$$

stattgefunden. Die Lösung erwies sich im Polarimeter rechtsdrehend.

Mit Hilfe derselben Methode gelang es mir ferner, bei folgenden Säuren, deren racemische Natur noch nicht sicher festgestellt war, diese zu erweisen.

Tropasäure, $C_8H_9.CH(CH_2.OH).CO_2H$.

Die aus dem Atropin entstehende Säure ist optisch inactiv und ist kein Gemenge der beiden activen Componenten, wie es bisher angenommen worden ist, sondern eine racemische Verbindung. Die Löslichkeitsbestimmungen, sowie die optische Analyse haben mir diese Ueberzeugung verschafft.

Es lösen sich von der inactiven Tropasäure bei 20° in 100 Theilen Wasser:

$$\begin{array}{l} 1.978 \text{ Theile} \\ 1.983 \text{ „} \\ 1.964 \text{ „} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right. \text{ im Mittel } 1.975 \text{ Theile Säure.}$$

Hier kam es mir zu Gute, dass der untersuchte Körper eine Säure war, sodass es mir möglich war, durch Titration Controllbestimmungen anzustellen.

Durch Zusatz von *l*-Tropasäure vom Schmp. 123°, welche ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Geheimrath Ladenburg verdanke, zur gesättigten Lösung der inactiven Säure, veränderte sich die Löslichkeit derartig, dass in 100 Theilen Lösung

$$\begin{array}{l} 2.406 \text{ Theile} \\ 2.410 \text{ „} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right. \text{ im Mittel } 2.408 \text{ Theile Säure}$$

enthalten waren. Die Lösung drehte im 1 dm-Rohre die Polarisations-ebene um 0.2° nach links. Diese Beobachtung, sowie die Thatsache, dass bei Gegenwart der einen Componente sich in 100 g Lösung

$$2.408 - 1.975 = 0.433 \text{ g Säure}$$

mehr befanden, beweisen, dass die Tropasäure eine racemische Säure ist.

Mandelsäure, $C_8H_9.CH(OH).CO_2H$.

Die synthetische Mandelsäure, die aus Benzaldehyd und Blausäure durch Verseifen des gebildeten Nitrils entsteht, ist optisch inactiv und ist von Lewkowitsch¹⁾ in die beiden Componenten gespalten worden.

Von der inactiven Säure lösen sich in 100 Theilen Wasser bei 20°:

$$\begin{array}{l} 15.945 \text{ Theile} \\ 15.983 \text{ „} \\ 15.894 \text{ „} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right. \text{ im Mittel } 15.949 \text{ Theile Säure,}$$

nahezu übereinstimmend mit den Angaben von Lewkowitsch²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 16, 1565, 2721.

²⁾ loc. cit.

Nach Zusatz der *d*-Mandelsäure zur gesättigten inactiven Lösung stieg die Löslichkeit bei derselben Temperatur; in 100 g Lösung wurden

19.152 g	}	im Mittel 19.166 g Säure
19.193 »		
19.164 »		

bestimmt. Die beiden Versuchsreihen zeigen also eine Differenz von
 $19.166 - 15.949 = 3.217$.

Die Werthe wurden wie bei der Tropasäure durch Titration controllirt. Die Lösung war optisch activ und zwar rechtsdrehend.

Es ist aus diesem zu erschen, dass die inactive Mandelsäure eine racemische Säure ist¹⁾.

177. Otto Engels: Ueber Anlagerung von Formaldehyd an α - γ -Lutidin und Spaltung des α - γ -Lupetidins in seine optischen Isomeren.

[Aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingeg. am 31. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

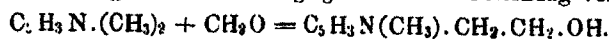
Mit Hülfe der Reaction, nach welcher man durch Einwirkung von Aldehyden auf substituirte Pyridine Alkine erhält, versuchte ich, durch Einwirkung von Formaldehyd auf α - γ -Lutidin ein solches Alkin darzustellen. Zu diesem Zweck ging ich von einem Lutidin aus, welches aus der von Erkner bezogenen Rohbase durch sehr oft wiederholte Fractionirung erhalten wurde. Ich benutzte die Fraction 155—159°. Je 10 g derselben wurden mit der entsprechenden molekularen Menge Formaldehyd (in 40-procentiger Lösung) in Röhren eingeschmolzen und 10—12 Stunden auf 135—140° erhitzt. Nach dem Erkalten war ein ziemlich starker Druck vorhanden. Der Inhalt, der noch stark nach Lutidin roch, wurde in einen Kolben gespült und nach dem Ansäuern mit Salzsäure so lange Wasserdampf durchgeleitet, bis der überschüssige Formaldehyd gänzlich übergetrieben war. Die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit wurde dann mit Natron stark alkalisch gemacht, wobei sich an der Oberfläche ein gelblich gefärbtes Oel abschied. Zwecks Isolirung und Reinigung desselben wurde der ganze Kolbeninhalt wiederholt tüchtig mit Chloroform ausgeschüttelt, und dieses, nachdem die Lösung über Kaliumcarbonat gut getrocknet war, abdestillirt. Die zurückbleibende Base wurde im luftverdünnten

¹⁾ Nach Fertigstellung dieser Arbeit erschien in diesen Berichten 32, 2385 eine ausführliche Abhandlung von Rimbach über die Mandelsäure, in welcher mit meinen Versuchen übereinstimmende Resultate angegeben sind.

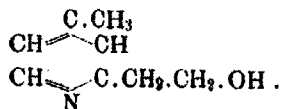
Raume destillirt. Bei 16 mm Druck und 130—132° giug eine dicke, ölige Flüssigkeit über, die zunächst farblos, sich im Laufe der Zeit gelb bis bräunlich färbte. Die auf diese Weise dargestellte Base ist von scharfem, durchdringendem Geruch, in Wasser kaum löslich, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sie wird im Laufe der Zeit so zähflüssig, dass man das Gefäss, in welchem sie sich befindet, umkehren kann. Die Elementaranalyse der Base ergab folgende Zahlen:

$C_8H_{11}NO$. Ber. C 70.08, H 8.03, N 10.2.
Gef. » 70.33, 69.79, 69.92, » 8.02, 8.28, 8.24, » 10.17.

Die Bildung dieses Alkins ging nach der Gleichung vor sich:



Es kommt ihm folgende Constitution zu:



Salze des α - γ -Lutidylalkins.

Platindoppelsalz.

Versetzt man eine verdünnte, salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid, so fällt, nachdem man die Lösung etwas eingeeengt hat, nach einiger Zeit das Platindoppelsalz der Base: $(C_8H_{11}NO.HCl)_2PtCl_4$ als krystallinischer Niederschlag aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol rein erhalten wird und in kleinen Tüfelchen krystallisirt.

Die Platinbestimmung ergab folgende Zahlen:

$(C_8H_{11}NO.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 28.42. Gef. Pt 28.28.

Golddoppelsalz.

Auf Zusatz von Goldchlorid zu der salzsauren Lösung der Base fiel zunächst ein gelber, öliger Niederschlag aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser und längerem Stehen im Vacuumexsiccator krystallinisch wurde und in feinen, gelben Nadelchen krystallisirte.

Die Analyse führte zu folgendem Resultat:

$(C_8H_{11}NO.HCl)AuCl_3$. Ber. Au 41.32. Gef. Au 41.14.

Spaltung des α - γ -Lupetidins in seine optischen Isomeren.

Das α - γ -Lupetidin wird aus dem oben besprochenen α - γ -Lutidin, nachdem es vorher nach einer von Ladenburg angegebenen Methode durch das Quecksilbersalz hindurch gereinigt worden ist und nun den Sdp. 157° zeigt, durch Reduction mit Natrium und absolutem Alkohol, welche Methode ebenfalls von Ladenburg aufgefunden und näher

beschrieben ist, erhalten. Die Base ist optisch inactiv, doch da sie 2 asymmetrische Kohlenstoff-Atome enthält, so muss sie in 4 optisch activen Isomeren und ev. 2 isomeren Racemkörpern existiren. Ich versuchte deshalb, eine Trennung herbeizuführen auf Grund der ev. verschiedenen Löslichkeit der Chlorhydrate der Base in Aceton. Doch war auf diese Weise keine Trennung zu erreichen, indessen blieb die Möglichkeit vorhanden, durch Versetzen mit *d*- und *l*-Weinsäure eine Spaltung der Base herbeizuführen, was auch erfolgreich durchgeführt werden konnte. Zu diesem Versuche wurden ca. 7–8 g der Base mit der entsprechenden Menge Rechtsweinsäure unter guter Kühlung zusammengebracht, und zwar wurde die Base tropfenweise zu der in einem Krystallisirschälchen befindlichen Säure hinzugefügt und die Mischung bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Zwar zeigten sich nach einiger Zeit unter dem Mikroskop ganz feine Nadelchen, doch trat die Krystallisation erst ein, nachdem ich ein kleines Splitterchen eines rechtsdrehenden Krystalles, nämlich rechtsweinsaures α -Pipicolin, eingesimpft hatte, und nachdem durch abwechselndes Verdünnen und Einengen die geeignete Concentration herausgefunden worden war. Die ganze Masse erstarrte dann plötzlich zu einem in einen dicken Syrup eingebetteten Krystallbrei. Die Krystalle wurden nun von der Mutterlauge, die zur weiteren Verarbeitung aufbewahrt wurde, getrennt, auf einem Thonteller gut abgepresst und in einen Vacuumexsiccator gebracht. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser war der Schmelzpunkt constant bei 49–50°. Das rechtsweinsaure Salz wurde dann durch Kali zerlegt und die Base, in der üblichen Weise abgeschieden, nach dem Trocknen und Destilliren im Laurent'schen Halbschattenapparat auf ihr optisches Verhalten untersucht. Sie war optisch activ und zeigte eine Rechtsdrehung von 9.639° (im Mittel aus 4 Beobachtungen). Daraus berechnete sich mit Hilfe des spec. Gewichtes, welches zu 0.845 gefunden wurde, das spec. Drehungsvermögen für das gelbe Licht: für rechtsdrehendes α - γ -Lupetid in $[\alpha]_D = 23.17^\circ$.

Zur Isolirung des linksdrehenden α - γ -Lupetidins, welches sich in der Mutterlauge des abgesaugten und abgepressten rechtsweinsauren Salzes befinden musste, wurde das Filtrat und die durch Auskochen des Thontellers gewonnene Mutterlauge durch Behandeln mit Kali in die freie Base zerlegt. Diese wurde nach dem Trocknen und Destilliren in derselben Weise wie vorher die inactive Base mit der entsprechenden Menge Linksweinsäure, die nach der Vorschrift von Marckwald aus Traubensäure und Cinchonin gewonnen worden war, zusammengebracht. Nach ungefähr 8 Tage langem Stehen fiel ebenfalls, nachdem ich ein Krystallsplitterchen des *d*-Bitartrats eingesimpft und die geeignete Concentration herausgefunden hatte, ein in feinen Nadelchen krystallisirendes Salz aus, welches in derselben Weise wie

das rechtsweinsaure Salz behandelt wurde. Nachdem der Schmelzpunkt durch mehrmaliges Umkrystallisiren constant bei 49–50° erhalten worden war, wurde das Salz in die freie Base zerlegt und diese ebenfalls nach dem Trocknen und Destilliren auf ihr optisches Verhalten untersucht. Sie zeigte eine Linksdrehung von 8.885° im Mittel aus 4 Beobachtungen, woraus sich mit Hilfe des spec. Gewichtes das spec. Drehungsvermögen des linksdrehenden α - γ -Lupepidins zu $[\alpha]_D = -21.0^\circ$ berechnen liess.

Ob die auf diese Weise erhaltenen, isomeren, optisch activen Componenten nun einheitliche Verbindungen oder Gemische von rechts- und links-drehenden Bestandtheilen sind, liess sich vor der Hand nicht feststellen, doch weisen die gleichen Schmelzpunkte der rechts- und links-weinsauren Salze mehr auf Ersteres hin.

178. C. Engler: Ueber Activirung des Sauerstoffs.

[4. Mittheilung: Die Autoxydation des Terpentinsöls und einiger anderer ungesättigter Verbindungen.]

(Eingegangen am 10. April.)

Dass bei der Einwirkung des Luftsauerstoffs oder des reinen Sauerstoffgases auf Terpentinsöl ein superoxydartiges Oxydationsproduct entsteht und dass der Sauerstoff desselben an Terpentinsöl selbst oder an andere Stoffe leicht übertragen wird, dürfte nach früheren und neueren Untersuchungen¹⁾ ausser Zweifel stehen. Während es aber für andere Autoxydationen, wie z. B. für Triäthylphosphin, Benzaldehyd etc. leicht gelang, nachzuweisen, dass bei Sauerstoffübertragungen durch dieselben die eine Hälfte (1 Atom) an dem Autoxydator bleibt, die andere Hälfte (1 Atom) an einen zu oxydirenden Körper (Indigo, arsenige Säure etc.) abgegeben wird, konnte ein gleicher Nachweis für das Terpentinsöl noch nicht erbracht werden. Gerade aber hier erscheint dieser Nachweis von principieller Bedeutung, weil für das Terpentinsöl die Bildung eines superoxyartigen Oxydationsproductes erwiesen ist, und falls es gelänge, die hälftige Uebertragung des aufgenommenen Sauerstoffs auch für das Terpentinsöl nachzuweisen, eine weitere experimentelle Stütze für die Ansicht gewonnen wäre, dass der Sauerstoff bei solchen Uebertragungen immer zuerst in ganzen Molekülen sich anlagert, superoxyartige Verbindungen bildet, dass dann aber wieder die Hälfte des Sauerstoffs an andere Körper abgegeben wird, wie ich dies in Gemeinschaft

¹⁾ Engler und Weissberg, diese Berichte 31, 3046.

mit W. Wild¹⁾ für Triäthylphosphin und Benzaldehyd nachzuweisen versucht habe.

Die Schwierigkeit, diesen Nachweis zu führen, liegt darin, dass das Terpentinöl nach Aufnahme des Sauerstoffs diesen nur langsam an andere Körper abgibt, dagegen relativ rasch zu eigener innerer Oxydationsarbeit in Anspruch nimmt, sodass nur kleine Bruchtheile desselben abgegeben werden. Hat doch auch Berthelot²⁾ nur ganz minimale Mengen activen Sauerstoffs gegenüber dem aufgenommenen Gesamtsauerstoff des Terpentinöls nachweisen können, und wenn unsere Versuche in dieser Beziehung ein etwas günstigeres Resultat ergeben haben, so ist doch auch dabei noch ein so grosser Ueberschuss vom Gesamtsauerstoff gegenüber dem superoxydartig gebundenen activen Sauerstoff gefunden worden, dass daraus ein Schluss auf molekulare Anlagerung des Sauerstoffs und hälftige Weitergabe desselben nicht gezogen werden kann. Aus Versuchen, die ich in Gemeinschaft mit Weissberg schon früher veröffentlicht habe³⁾, berechnet sich nämlich die Menge des von 1 ccm Terpentinöl im Verlauf einer Stunde bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Gesamtsauerstoffs im Verhältniss zu dem aufgenommenen und durch Titration mit Zinnchlorür bestimmten activen Sauerstoff folgendermaassen:

Temperatur	Gesamtsauerstoff in ccm	Activer Sauerstoff in ccm
0°	0.2	—
20°	1.6	0.084
40°	2.2	0.112
60°	5.6	0.168
80°	16.2	0.234
100°	39.8	0.559
120°	48.8	0.459
140°	56.4	0.157
160°	74.8	0

Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen mit verschiedenen Stoffen, insbesondere Zinnchlorür und arseniger Säure, zum Nachweis hälftiger Uebertragung kamen wir schliesslich wieder auf die Indigschwefelsäure. Dieselbe giebt in nicht zu hellem zerstreuten Tageslicht und wenn man sie mit etwas Essigsäure als Katalysator (siehe folgende Mittheilung) versetzt, Resultate, die zwar nicht absolut stimmen, doch aber den berechneten Werthen so nahe kommen, dass nun auch für das Terpentinöl die molekulare Aufnahme und alsdann hälftige Uebertragung des Sauerstoffs als erwiesen angesehen werden muss.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1669.

²⁾ Ann. chim. phys. [3] 58, 435.

³⁾ n. n. O. S. 3051.

Als Apparat diene zur Aufnahme des Terpentinöls und der Indigolösung ein Rundkolben zu 300 ccm, dessen Hals zu langer und enger Mündung ausgezogen und mittels dickwandigen Kautschukschlauchs von oben mit einer Quecksilberbürette und Niveauröhr verbunden war. Als Terpentinöl kam reines, über Natrium im Wasserstoffstrom destillirtes Pinen zur Anwendung, als Indigolösung $\frac{1}{100}$ -normal-indigoschwefelsaures Natrium (1 ccm = 0.00008 g Sauerstoff). Bei Ausführung des Versuchs wurden jedes Mal 50 ccm Indigolösung, die mit je 5—10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 50-procentiger Essigsäure versetzt waren, in den Kolben gegeben, mittels Pipette 1 ccm Pinen zugefügt, die Mündung des Kolbens mit der Bürette verbunden und nun, unter wiederholtem Schütteln und zeitweisem Ausgleichen des Quecksilbers mittels Niveauröhra, so lange stehen gelassen, bis die blaue Farbe gerade verschwunden war.

Absorbirter Sauerstoff in ccm	Temp. in C ^o	Druck in mm	Sauerstoff bei 0 ^o u. 760 mm in ccm	Sauerstoff in g	An Indigo abgegebener Sauerstoff in g	pCt. des Gesamtsauerstoffs, der an Indigo abgegeben wurde
6.1	20	762	5.98	0.00855	0.0040	46.8
6.5	21	754	6.00	0.00858	0.0040	46.6
6.4	21	758	5.93	0.00848	0.0040	47.2
6.6	20	756.5	6.12	0.00875	0.0040	45.7
6.1	21	770	5.74	0.00821	0.0040	48.7
7.1	21.5	768	6.65	0.00951	0.0040	42.1
6.6	21.5	768	6.18	0.00884	0.0040	45.0
6.2	21	770	5.83	0.00834	0.0040	48.0

Unter Berücksichtigung nicht zu vermeidender Versuchsfehler kommen die gefundenen Werthe für den an Indigo abgegebenen Sauerstoff der Hälfte des absorbirten Gesamtsauerstoffs so nahe, dass nun auch für das Terpentinöl die Activirung des Sauerstoffs in dem Sinne als erwiesen angesehen werden kann, dass von der Gesamtmenge des zuerst aufgezommenen Sauerstoffs die Hälfte sich in activem Zustande befindet und an fremde Stoffe abgegeben werden kann. Wird aber die zuerst gebildete active Sauerstoffverbindung zu lange mit dem Terpentinöl unter gleichzeitiger Lichtwirkung stehen gelassen oder wird sie damit erwärmt, so gehen innere Oxydationsprocesse mit dem Terpentinöl selbst vor sich und der active Sauerstoff verschwindet. Nur im Dunkeln erhält sich, wie schon Berthelot gefunden hat, die active Eigenschaft jahrelang.

Der Constatirung dieser Thatsache für das Terpentinöl lege ich deshalb eine grössere Bedeutung bei, weil wir damit in dem Terpentinöl einen Körper haben, welcher bei nicht zu hoher Temperatur zweifellos mit Sauerstoff eine superoxydartige, sauerstoffübertragende Verbindung bildet; mit steigender Temperatur nimmt die Menge des

absorbirten Gesamtsauerstoffs rapid zu, ebenso steigt die Menge der dabei gebildeten superoxydartigen Verbindung, jedoch nur bis etwa 100°, und darüber geht sie rasch zurück, um über 140° auf Null zu sinken. Dagegen wird auch bei dieser Temperatur der Sauerstoff von dem heissen Terpentinöl noch sehr stark an andere Körper übertragen, sodass angenommen werden muss, dass die bei höherer Temperatur primär gebildete superoxydartige Verbindung in Abwesenheit oxydabler Stoffe für die Selbstoxydation des Terpentinöls verwendet wird. Genau so dürften viele activirende Substanzen, wie z. B. Triäthylphosphin, für welche das intermediäre Superoxyd nicht ohne Weiteres nachweisbar ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur wirken.

Versuche mit Zinnchlorür an Stelle von Indigo führten zwar wiederholt ebenfalls zu einer hälftigen Uebertragung des Sauerstoffs mittels Terpentinöl, es wurden aber auch so viele abweichende Resultate erhalten, dass die Versuchsbedingungen noch nicht als genügend festgestellt betrachtet werden können. Am besten gelangen diese Versuche bei rascher Arbeit im Sonnenlicht.

Weitere Versuche, die superoxydartige Verbindung, die das Pinen mit Sauerstoff giebt, zu isoliren, hatten immer noch nicht den gewünschten Erfolg. Auch Versuche, durch volumetrische Feststellung der Maximalmenge des von kleinen Mengen Pinen absorbirten Sauerstoffs sichere Anhaltspunkte für die Feststellung der Zusammensetzung jener Verbindung zu erlangen, führten zu keinen glatten Resultaten. In einer grösseren Versuchsreihe wurde Pinen in kleinen Glaskügelchen in sorgfältig gereinigte, theils mit Sauerstoff (Versuche 1, 2, 4, 5), theils mit Luft (3, 6, 7) gefüllte Rundkolben von $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ L Inhalt gebracht, der Hals der Kolben fast bis zur Capillare ausgezogen und in gleicher Weise wie oben beschrieben, mit der Quecksilbermessbürette verbunden, das Glaskügelchen zertrümmert und bis zum Aufhören merkbarer Absorption bei gewöhnlicher Temperatur dem directen Sonnenlichte (Versuche 1, 2, 3) oder dem zerstreuten Tageslichte (4, 5, 6) ausgesetzt. In einem Fall (7) wurde auf ca. 80° erwärmt. Unter Reduction der gefundenen Werthe auf 0° und 760 mm beziehungsweise auf Gewicht, ergaben sich dabei die folgenden Resultate:

	Angewandte Menge Pinen in g	Dauer des Versuchs	Absorbirter Sauerstoff in ccm	Sauerstoff in g	$C_{10}H_{16}O_4$ verlangt Sauerstoff in g
1.	0.0600	20 Stdn.	24.70	0.0330	0.0282
2.	0.0510	11 "	20.56	0.0275	0.0240
3.	0.0555	8 "	21.25	0.0284	0.0261
4.	0.0505	7 Tage	17.27	0.0230	0.0238
5.	0.0510	9 "	21.30	0.0285	0.0240
6.	0.0505	8 "	20.36	0.0272	0.0238
7.	0.0540	2 "	20.47	0.0274	0.0254.

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass zwischen 4 und 5 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. Pinen absorbiert wurden, ein Resultat, welches mit demjenigen übereinstimmt, welches früher schon Berthelot unter anderen Versuchsbedingungen für das Terpentingöl fand. Berücksichtigt man, dass Spaltstücke des Terpentingöls wegoxydiert werden, dass schon geringe Mengen Ameisensäure, Essigsäure, Wasser etc. unter den Oxydationsproducten des Terpentingöls nachgewiesen wurden¹⁾, so ist es immer noch das wahrscheinlichste, dass sich zunächst 2 Mol. Sauerstoff mit dem Pinen verbinden, eine Annahme, die zwar nach der derzeitig geltenden Formel des Pinens mit nur einer Doppelbindung nicht so leicht in Uebereinstimmung zu bringen ist, indessen unter Berücksichtigung der Thatsachen, von denen in der folgenden Mittheilung die Rede ist, sich sehr wohl erklären lässt.

In neuester Zeit ist es uns gelungen, für eine Reihe von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ein vollständig analoges Verhalten gegen Sauerstoff, wie es beim Terpentingöl schon lange bekannt ist, zu constatiren.

Amylen, von Kahlbaum bezogen, zeigt, nachdem es kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur im zerstreuten Licht in Berührung mit Luft gestanden hat, starke Superoxydreaction mit Titansäure und mit Vanadinsäure; auch Indigo wird entfärbt. Schüttelt man ein mehrere Monate gestandenes Amylen kräftig mit Wasser, so tritt, gerade wie beim Terpentingöl, mit Chromsäure und Aether starke Bläuung des Letzteren in Folge von gebildetem Wasserstoffsuperoxyd ein. Destillirt man das Amylen ab und entfernt die letzten Reste desselben durch längeres Evacuiren, so hinterbleibt eine syrupartige Masse von stechendem, ätherisch-campherartigem Geruch, deren Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet auf $C_8H_{10}O_2$
Kohlenstoff	58.63	58.23	58.82 pCt.
Wasserstoff	9.44	10.08	9.81 »
Sauerstoff	31.98	31.69	31.37 »

Hiernach hat das Amylen 1 Mol. Sauerstoff aufgenommen. Ob sich andere Präparate des Handels ebenso verhalten, wird zur Zeit geprüft. Jedenfalls aber ist der Sauerstoff nicht ausschliesslich in superoxyd-artiger Bindung, etwa als $(CH_3)_2.C.CH.CH_3$, anzunehmen, er muss

O.O

vielmehr zum Theil schon in Form von weiteren Umsetzungsproducten vorhanden sein, denn eine Titration mit Zinnchlorür ergab nur 7.15 pCt. activen bezw. 14.30 pCt. Superoxyd-Sauerstoff, was einem

¹⁾ Kingzett, Journ. Chem. Soc. (2), 13, 216. Houzeau weist auch etwas brennbares Gas nach: Compt. rend. 50, 829. Chem. Centr. 1860, 591. Jahresb. f. Chem. 1860, 54.

Gehalt von 45.6 pCt. des Superoxydes, $C_6H_{10}O_7$, entspricht. Es ist dies immerhin ein so erhebliches Quantum, dass ich hoffe, es werde die Isolirung desselben, ebenso die Feststellung der weiter gebildeten Producte gelingen.

Reines Trimethylenäthylen zeigt ein ganz ähnliches Verhalten wie das obige Amylen, es giebt nach längerem Contact mit Luft starke Superoxydreaction, nur scheint der Umsatz mit Wasser etwas rascher zu verlaufen, wenigstens zeigt das mit dem Einwirkungsproduct geschüttelte Wasser sofort starke Wasserstoffsuperoxydreaction mit Aether und Chromsäure. Die Analyse eines längere Zeit in der Sammlung gestandenen Präparates, ohne vorherige Entfernung des noch restirenden Trimethyläthylens, ergab:

Kohlenstoff	59.68	59.54 pCt.
Wasserstoff	9.78	10.59 »
Sauerstoff	30.59	29.87 »

Auch dieses Präparat hat hiernach schon nahezu 1 Molekül Sauerstoff aufgenommen ($C_6H_{10}O_7$ entspricht 31.37 pCt. Sauerstoff). Titration mit Zinnchlorür ergab allerdings nur 3.54 pCt. activen Sauerstoff, entsprechend einem Gehalt von 22.58 pCt. Peroxyd.

Hexylen verhält sich ebenso wie Amylen, nur scheint sich das gebildete Peroxyd mit Wasser langsamer unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd umzusetzen. Auch die Acylsuperoxyde zeigen bekanntlich in dieser Beziehung Verschiedenheiten.

Um die Geschwindigkeit, mit welcher freier Sauerstoff durch die ungesättigten Kohlenwasserstoffe dieser Reihe gebunden wird, ungefähr beurtheilen zu können, wurde reines, über Natrium im Wasserstoffstrom destillirtes Hexylen in Mengen von 2 g in Glaskugeln eingeschmolzen, in Glaskolben von ca. $\frac{2}{4}$ —1 L Inhalt gebracht, alsdann der mit Sauerstoffgas gefüllte und zugeschmolzene Kolben nach Zerschmettern des Glaskügelchens 48 Stunden auf der Schüttelmaschine bei zeitweiliger Einwirkung directen Sonnenlichtes geschüttelt. Das Product ergab bei der Analyse:

Kohlenstoff	79.50	79.78 pCt.
Wasserstoff	13.30	12.95 »
Sauerstoff	7.20	7.27 »

Verdampft man das Einwirkungsproduct im Vacuumexsiccator, so hinterbleibt ein Syrup von stark saurer Reaction, der in Natronlauge aber nur zum weitaus geringsten Theil löslich ist. Er enthält:

Kohlenstoff	59.40	61.00	60.87	61.14.
Wasserstoff	9.33	8.95	9.18	8.92.
Sauerstoff	31.27	30.05	29.95	29.94.

Da das oxydirte Hexylen unter Aufnahme von 1 Mol. Sauerstoff und Bildung von $C_6H_{10}O_7$ nur 27.57 pCt. Sauerstoff enthalten würde, so weist also der Rückstand einen Sauerstoffüberschuss auf. Es ist

dies nicht auffallend, denn da auch im vorliegenden Fall das primäre Superoxyd theilweise schon weiter zersetzt war und seinen Sauerstoff auf Weiteroxydation verwendet hatte, so können unter diesen secundären Oxydationsproducten sehr wohl sauerstoffreichere Verbindungen sich finden. Gleiches haben wir bereits beim Triäthylphosphin nachgewiesen. Auch die stark saure Reaction des Oxydationsrückstandes deutet auf sauerstoffreichere Producte.

Wie es scheint, addiren die meisten ungesättigten Kohlenstoffverbindungen mehr oder weniger leicht Sauerstoff unter primärer Bildung von Peroxyden und alsdann weiterer Oxydationsproducte. Ausser bei verschiedenen Kohlenwasserstoffen, wie Styrol, Cyclopentadien u. a., habe ich starke Peroxydbildung insbesondere auch bei Allylverbindungen (Diallyläther, Benzylallyläther) constatiren können.

Von grossem Interesse dürfte auch das nähere Studium der Oxydationsvorgänge sein, welche Thiele¹⁾ neuerdings bei der von ihm entdeckten neuen Klasse der Fulven-Kohlenwasserstoffe wahrgenommen hat; sie enthalten drei ungesättigte Kohlenstoffgruppen und absorbiren theilweise rapid Sauerstoff.

Mit den von uns bisher untersuchten Verbindungen, mit Terpentinöl, Triäthylphosphin etc., theilen die oben erwähnten ungesättigten Kohlenwasserstoffe auch die Eigenschaft, Indigoschwefelsäure in Berührung mit Luft zu entfärben. Bei zweistündigem Schütteln von 2 ccm Amylen und 10 ccm Indigoschwefelsäure ($\frac{1}{100}$ n-Lösung) unter Zusatz von etwas Essigsäure mit Luft trat vollständige Entfärbung ein. Hexylen wirkt ebenso. Auch auf andere Körper lässt sich der an diese ungesättigten Kohlenstoffverbindungen addirte Sauerstoff theilweise übertragen. Die Uebertragung kann sofort nach Aufnahme des Sauerstoffs oder erst kürzere oder längere Zeit nachher bewirkt werden, auch zweifle ich nicht, dass die Uebertragung, wie beim Terpentinöl und Triäthylphosphin, eine hälftige ist. Hierüber, sowie über die Reindarstellung eines aus solchen ungesättigten Kohlenstoffverbindungen primär gebildeten Superoxydes mit Sauerstoff und Oxydationsmitteln, wie Wasserstoffsuperoxyd und Ueberschwefelsäure, sind Versuche im Gange, und ich bitte deshalb, mir dieses Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

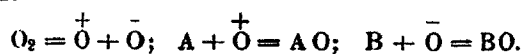
¹⁾ Diese Berichte 33, 666.

179. C. Engler: Ueber Activirung des Sauerstoffs.

[5. Mittheilung. C. Engler und J. Weissberg: Die Vorgänge bei der Autoxydation.]

(Eingegangen am 19. Januar.)

Durch die vor einiger Zeit durch van 't Hoff¹⁾ und seine Schüler mittels quantitativer Versuche festgestellte wichtige Thatsache, dass der gewöhnliche Sauerstoff bei gewissen Autoxydationsprocessen sich theilt, indem die eine Hälfte an den Autoxydator, die andere an einen unter sonst gleichen Bedingungen nicht direct oxydablen Körper tritt, den wir fernerhin als Acceptor²⁾ bezeichnen möchten, ist die Frage nach der Art und Weise der direct oxydirenden Wirkung des Sauerstoffs wieder von Neuem aufgegriffen worden. Van 't Hoff nimmt dabei an, dass von den schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch nur in minimaler Menge, in + O und - O-Atome dissociirten Sauerstoffmolekülen, die Ionen gleichartiger Ladung an die autoxydirende Substanz treten, worauf die restirenden Ionen entgegengesetzter Ladung andere, unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht direct oxydable Stoffe (Indigo, arsenige Säure etc.) zu oxydiren im Stande sind:



In ähnlicher Richtung, doch ohne die Unterlage gleich exacter Thatsachen, bewegen sich Ansichten, welche früher von Schönbein, Meissner, Clausius, Hoppe-Seyler, Richarz u. A. vertreten worden sind.

Als eine wesentliche Stütze für seine Auffassung zieht van 't Hoff³⁾ die Versuche von Ewan über die Reaktionsgeschwindigkeit heran. Indessen können diese Versuche noch nicht als endgültige angenommen werden, denn die in Frage kommenden Reactionen verlaufen complicirter als dabei angenommen ist, auch erleidet die Reaktionsgeschwindigkeit durch Bildung von Oxyden auf der Oberfläche Störungen. Van 't Hoff selbst bezeichnet die Wirkung des Sauerstoffs mit Coefficient $\frac{1}{2}$ nur als wahrscheinlich und auch Bodländer⁴⁾

¹⁾ Verhandl. d. Naturf. Vers. Frankfurt 1896, II. Theil, 1. Hälfte 107. Chem.-Zeitg. 1896, 807. Zeitschr. f. physikal. Chem. 16, 411. W. P. Jorissen, diese Berichte 30, 1951.

²⁾ Wir schlagen diese Bezeichnung »Acceptore« zur Abkürzung vor und verstehen darunter einen Körper, der für sich allein durch gewöhnlichen Sauerstoff nicht oxydirbar ist, dagegen durch Vermittelung eines anderen Körpers (Autoxydator) oxydirt werden kann.

³⁾ Van 't Hoff, »Vorlesungen über theoret. und phys. Chemie« I, 196.

⁴⁾ Bodländer, »Ueber langsame Verbrennung« 419.

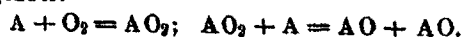
macht eine Reihe berechtigter Einwendungen gegen die aus den Ewan'schen Versuchen gezogenen Schlussfolgerungen geltend. Sollte es gelingen, elektrische Begleiterscheinungen zu constatiren, welche auf die Wirkung von Sauerstoffionen hinweisen, so würde man der Frage einer Wirkung des Sauerstoffs in polarisirten Einzelatomen bei Autoxydationen wieder näher zu treten haben. Der Nachweis getrennter Elektricitäten bei Oxydation der arsenigen Säure mit Hilfe von Kaliumsulfit, welcher vor einiger Zeit¹⁾ in Aussicht gestellt wurde, ist bis jetzt nicht geführt worden.

Gegenüber den vorstehend erörterten Ansichten sind Engler und Wild für die Auffassung eingetreten²⁾, dass die Sauerstoffmoleküle sich zunächst an die activirende Substanz als Ganzes zu einer superoxydartigen Verbindung anlagern, dass dann aber von diesen zwei Sauerstoffatomen die Hälfte, also 1 Atom Sauerstoff, an andere Stoffe leicht abgegeben werde. Hiernach verläuft der Oxydationsvorgang in den folgenden Phasen:



A z. B. als Triäthylphosphin, B als Indigo gedacht, so entsprechen die vorstehenden beiden Gleichungen dem von van 't Hoff geschilderten Oxydationsprocess.

An Stelle von B kann wiederum A treten; der Reactionsverlauf ist dann folgender:



Alle Autoxydationsvorgänge verlaufen im Grossen und Ganzen im Sinne obiger Gleichungen. Selbstverständlich können aber durch Variation der gegenseitigen Mengenverhältnisse (z. B. $A + 2 O_2 = AO_2$, etc.), ferner durch Umlagerung eines anfänglich gebildeten Superoxyds in ein gewöhnliches Oxydationsproduct, auch dadurch, dass sich der Sauerstoff nur mit einem Theil des Autoxydators, z. B. Wasserstoff, zu Superoxyd vereinigt u. a. m., die verschiedensten Modificationen auftreten.

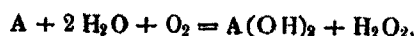
Unsere Auffassung stimmt mit den Ansichten, welche Moritz Traube³⁾ schon vor Jahren über die Autoxydationen ausgesprochen und begründet hat, insofern überein, als er dabei eine Spaltung des Sauerstoffmoleküls in Atome ebenfalls nicht, oder doch nur in äusserst seltenen Fällen annimmt. Das Wesentliche der Traube'schen Ansicht besteht aber darin, dass bei Autoxydationen die Wirkung des molekularen Sauerstoffs durch Vermittelung des Wassers erfolgt, wie z. B. bei der Oxydation des Zinks in Gegenwart von Wasser. Jede

¹⁾ Diese Berichte 30, 1953.

²⁾ Diese Berichte 30, 1669. Siehe auch Verhandlg. d. Nat. Ver. Karlsruhe XIII (1896), 71.

³⁾ Diese Berichte 20, 1474.

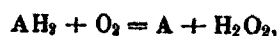
Oxydation dieser Art ist nach Traube mit der Bildung von Wasserstoffsperoxyd verbunden, welches als primäres Oxydationsproduct der Wasserstoffatome zweier Moleküle Wasser auftritt. In einzelnen Fällen, indessen nur ausnahmsweise, giebt Traube in seinen letzten Arbeiten eine directe Einwirkung der Sauerstoffmoleküle auf den Autoxydator auch ohne Wasser zu, z. B. bei Bildung der Superoxyde des Natriums, Kaliums etc., bleibt aber im Allgemeinen bei seinem Satze stehen: »kein Körper vermag sich in trockenem Zustande direct mit Sauerstoff zu verbinden«. Während er sonach stets directe Bildung des Wasserstoffsperoxyds aus Wasser annimmt, nehmen wir die Bildung von Wasserstoffsperoxyd, falls solche überhaupt statthat, nur an, entweder als directes Oxydationsproduct vorher in dem Autoxydator gebunden gewesener Wasserstoffatome, oder aber als Folge der Einwirkung des aus dem Autoxydator durch Einwirkung des Sauerstoffs primär gebildeten Superoxyds auf Wasser. So erfolgt die Bildung des H_2O_2 nach Traube:



nach unserer Auffassung:



oder auch:



wobei im ersteren Fall dahingestellt bleiben mag, ob Zwischenbildung von Superoxydhydrat eintritt, im letzteren Fall, ob der Abspaltung der Wasserstoffatome die intermediäre Bildung eines additionalen Superoxyds (AH_2O_2) vorausgeht.

Unabhängig von uns ist Bach¹⁾ mit der Begründung einer Ansicht über Oxydationsprocesse hervorgetreten, die mit der unsrigen im Wesentlichen übereinstimmt. In zahlreichen Fällen weist er die primäre Bildung superoxydartiger Oxydationsproducte, von denen eine grössere Zahl übrigens schon durch Schönbein, Traube u. A. beobachtet worden war, qualitativ nach.

An zahlreichen Beispielen theils schon längst bekannter Oxydationswirkungen lässt sich zeigen, wie bei allen Autoxydationen, mögen sie auch noch so complicirt erscheinen, sich zunächst immer zwei oder je zwei Sauerstoffatome, also Sauerstoffmoleküle, anlagern, dass sich also primär stets superoxydartige Verbindungen bilden, welche dann die weiteren Oxydationsprocesse bedingen.

Von grosser principieller Bedeutung ist in dieser Beziehung die schon wiederholt herangezogene, von Erdmann und Köthner festgestellte Thatsache, dass sich bei Verbrennung des Rubidiums in der Luft nur Rubidiumsuperoxyd bildet. Hier bleibt das primäre Pro-

¹⁾ Compt. rend. 124, 951. Monit. scient. 1897, 479.

duct erhalten. Aehnlich verhalten sich Kalium und Natrium, nur dass die primär gebildeten Superoxyde sich mit Metall theilweise in Oxyde umsetzen. In gleicher Weise ist jede directe Oxydation der Metalle zu erklären. Reste des primär entstandenen Superoxyds lassen sich auch in dem Verbrennungsproduct des Magnesiums nachweisen.

Im hiesigen Laboratorium wurde ferner durch quantitative Versuche festgestellt¹⁾, dass Triäthylphosphin nicht ein, sondern zwei Atome Sauerstoff aufnimmt, auch konnte später die Bildung eines Superoxydes dargethan werden. Im Gegensatz zu dem Rubidium giebt das Triäthylphosphin seinen superoxydartigen Sauerstoff sehr leicht wieder ab.

In schöner Weise zeigt sich ein gleicher Reactionsverlauf bei der langsamen Oxydation des Terpentinöls²⁾. Arbeitet man dabei in der Kälte, so bleiben erhebliche Mengen des primär gebildeten Superoxyds erhalten; geht man mit der Temperatur höher, so findet zwar eine rasche Zunahme des aufgenommenen Gesamtsauerstoffs statt, und auch der active Sauerstoff nimmt zunächst noch zu, dagegen zeigt sich eine rapide Abnahme des gebildeten activen Sauerstoffs im Verhältniss zu dem aufgenommenen Gesamtsauerstoff, und wenig über 140° lässt sich überhaupt kein Superoxyd mehr nachweisen. Was beim Triäthylphosphin bei gewöhnlicher Temperatur, tritt beim Terpentinöl erst über 140° ein: rasche Sauerstoffaufnahme mit minimalem Superoxydrest. Aehnlich verhalten sich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, wie Hexylen, Amylen, Styrol u. s. w.³⁾.

Mit dem Nachweis⁴⁾, dass der bei langsamer Oxydation des Terpentinöls von diesem aufgenommene Sauerstoff zur Hälfte auf Acceptoren (Indigo etc.) übertragen wird, ist ein neuer Beleg für die Gleichartigkeit der activirenden und übertragenden Wirkung des Triäthylphosphins und des Terpentinöls, damit aber auch der Autoxydation im Allgemeinen gegeben. Es hängt nur von der relativen Geschwindigkeit des Verlaufes der beiden Reactionen ab, ob man das Superoxyd beobachten kann oder nicht. Verläuft der primäre Process (Superoxydbildung) rascher als der secundäre (weitere Oxydationswirkungen), so wird man, wie beim Terpentinöl bei gewöhnlicher Temperatur, das Superoxyd wahrnehmen, im anderen Fall — z. B. beim Terpentinöl bei hoher Temperatur, oder beim Triäthyl-

¹⁾ Engler und Wild, a. a. O.

²⁾ Engler und Weissberg, diese Berichte 31, 3046. Siehe auch die vorhergehende Mittheilung.

³⁾ Siehe vorhergehende Mittheilung.

⁴⁾ Siehe vorhergehende Mittheilung.

phosphin bei gewöhnlicher Temperatur — entgeht das rasch wieder verschwindende Superoxyd unserer Beobachtung.

Eine Reihe schon lange bekannter, indessen bis jetzt nicht erklärter Thatsachen, findet unter Zugrundelegung dieser Auffassung über die Oxydationswirkung freien Sauerstoffs ihre ungezwungene Erklärung:

Rohes, ungebleichtes Wachs bleicht nach Ramboe¹⁾ in der Hälfte der Zeit, wenn man es mit der Hälfte seines Gewichtes durchgebleichten Wachses zusammenschmilzt. Der superoxydartige Sauerstoff des durchgebleichten Wachses wird an das rohe Wachs abgegeben. Carnaubawachs²⁾, für sich allein nicht bleichfähig, kann durch Zusammenschmelzen mit Bienenwachs, also wohl in Folge Sauerstoffübertragung durch das Letztere, gebleicht werden.

Palmöl, welches durch längere Berührung mit Luft eine gelbliche Farbe angenommen hat, wird durch nachträgliches Erhitzen im geschlossenen Gefäss vollständig gebleicht. Auch hier spielt das Palmöl, in welchem übrigens schon Schönbein Superoxydreaction constatirt hat, die Rolle des Autoxydaters, der Farbstoff die des Acceptors. Auch das Nachbleichen des Paraffins auf Lager gehört offenbar hierher und ebenso der Process des Ranzigwerdens der Fette, wobei nach Ritsert³⁾, in Uebereinstimmung mit unseren Voraussetzungen, die Sauerstoffaufnahme am energischsten am Licht und in trockenem Zustande erfolgt. Aehnliches findet Kissling⁴⁾ für das Leinöl, indem dies an der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt, aber erst beim darauffolgenden Erhitzen flüchtige Oxydationsproducte bildet. Hazura⁵⁾ endlich constatirt, dass die Aufnahme proportional der Jodzahl, also der Menge der ungesättigten Kohlenstoffgruppen, vor sich geht. Die Analogie mit dem Terpentinöl wird vollständig durch den Befund A. Jorissen's⁶⁾, dass feuchte Fette durch Berührung mit Luft Wasserstoffsuperoxydreaction annehmen.

In einer sehr schönen Arbeit über Sauerstoffaufnahme durch Oele und Harze hat Weger⁷⁾ constatirt, dass wenn man z. B. Leinöl dem Licht und der Luft aussetzt, wobei die sich bildenden flüchtigen Producte aufgefangen und analysirt wurden, sich eine Proportionalität zwischen Jodzahl und aufgenommenem Sauerstoff ergibt, indessen nicht von 2 Atomen Jod auf 1 Atom, sondern auf 2 Atome Sauerstoff, ein Verhältniss, wie es die Superoxydbildung voraussetzt.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1896, II, 1004. ²⁾ Pharm. Contrahalle 1898, 475.

³⁾ Inaug.-Dissert. der Univ. Bern. Fischer's Jahresber. der Chem. Technol. 1891, 1167.

⁴⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 1891, 398.

⁵⁾ Ibid. 1888, 316.

⁶⁾ Chem.-Ztg. 1898, 162.

⁷⁾ Chem. Rev. über die Fett- und Harz-Ind. 1898, Heft 11 und 12.

Nach Schützenberger und Riesler¹⁾ nimmt eine Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium beim Schütteln mit lufthaltigem Wasser gerade doppelt so viel Sauerstoff auf, als für seine Umwandlung in Natriumbisulfit, das Endproduct dieser Oxydation, erforderlich ist. Die dieser Art aufgenommene überschüssige Hälfte des Sauerstoffs ist gegen einen Ueberschuss des hydroschwefligsauren Natriums bei gewöhnlicher Temperatur unwirksam, tritt aber beim Erwärmen auf 40° in Action und oxydirt dann noch ein gleiches Quantum hydroschwefligsaures Natrium, wie das zuerst zugesetzte zu Bisulfit, ein Verhalten, welches von Tiemann und Preusse bei Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs berücksichtigt wurde²⁾. Wie das Terpentinöl bindet das hydroschwefligsaure Natrium in der Kälte den Sauerstoff zunächst superoxydartig, um ihn in der Wärme oder mit der Zeit zur Selbstoxydation zu verwenden. Die Anwesenheit einer superoxyartigen Verbindung in einer an der Luft gestandenen Lösung des hydroschwefligsauren Natriums giebt sich durch das Verhalten gegen Lösungen von Titansäure und Vanadinsäure zu erkennen. Durch die reducirende Wirkung des gebildeten Bisulfites verschwinden indessen die Färbungen sofort beim Umschütteln. Genau ebenso verhält sich verdünntes Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Natriumbisulfit. Dass aber erstere Reaction nicht auf Bildung von Wasserstoffsuperoxyd beruht, lässt sich durch Chromsäure und Aether nachweisen, abgesehen davon, dass die neuerdings von Bernthsen³⁾ definitiv festgesetzte Formel des hydroschwefligsauren Natriums eine directe Bildung von Wasserstoffsuperoxyd ausschliesst.

Ganz ähnlich wirkt nach Schützenberger und Riesler⁴⁾ ammoniakalische Kupferoxydullösung beim Vermischen mit sauerstoffhaltigem Wasser, wobei die zweite Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs ebenfalls erst beim Erwärmen zur Action gelangt.

Endlich lässt sich auch die von Jorissen⁵⁾ gemachte Beobachtung, dass beim Schütteln eines Lösungsgemisches von Natriumsulfit und Natriumarsenit mit Luft von dem Sulfit gerade so viel Sauerstoff aufgenommen wird, wie von dem Arsenit durch die Aufnahme molekularen Sauerstoffs durch das Sulfit und darauf folgende hälftige Abgabe an das Arsenit erklären.

Wie die meisten langsamen Oxydationsprocesses bei gewissen Temperaturen zu raschen Verbrennungen werden, so muss angenommen werden, dass die Letzteren bei niederen Temperaturen einen langsamen Verlauf nehmen und dabei die Zwischenbildung der primären Super-

¹⁾ Diese Berichte 6, 678.

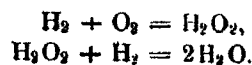
²⁾ Diese Berichte 12, 1768.

³⁾ Diese Berichte 33, 126.

⁴⁾ Diese Berichte 6, 678; Bull. soc. chim. 1873, 20, 154.

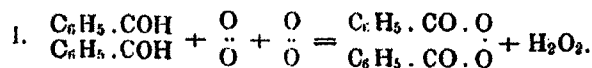
⁵⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 23, 667.

oxyde erkennen lassen, die bei rascher Verbrennung unserer Wahrnehmung nur entgehen, thatsächlich aber als intermediäre Producte doch angenommen werden müssen. Reste solcher superoxydischen Zwischenproducte sind öfter vorhanden, als man gewöhnlich annimmt. So wurde schon von Traube und nach ihm noch von Anderen nachgewiesen, dass bei der Verbrennung des Wasserstoffs zu Wasser stets geringe Mengen Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden können¹⁾. Der Process verläuft also auch hier in den beiden Phasen:

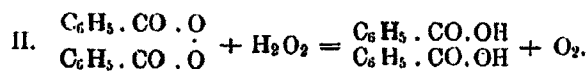


Er bildet ein vollständiges Analogon zu der Verbrennung der Alkalimetalle. Die Kenntniss zahlreicher Beispiele ähnlicher Art verdanken wir Bach. In schöner Weise hat Moritz Traube²⁾ die primäre Bildung des Wasserstoffsuperoxyds bei langsamer Verbrennung des Wasserstoffs durch die quantitative Ueberführung des an der Kathode sich ausscheidenden Wasserstoffs durch hinzugeleiteten Sauerstoff gezeigt. Ebenso bildet sich bei Einwirkung von Zink und Sauerstoff auf Wasser Wasserstoffsuperoxyd, was sich am einfachsten dadurch erklären lässt, dass die in das Wasser tretenden Zinkionen Wasserstoff ausscheiden, der dann gerade wie Kathodenwasserstoff mit Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd oxydirt wird.

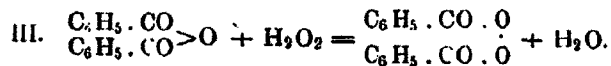
Gleich wie freier Wasserstoff können auch labil gebundene Wasserstoffatome wirken. Der Verlauf eines Processes dieser Art ist von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Wild³⁾ beim Benzaldehyd genauer verfolgt worden. Dabei wird der labile Aldehydwasserstoff durch molekularen Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd oxydirt und ein Molekül Sauerstoff tritt an dessen Stelle:



Je nach Anwesenheit oder Abwesenheit anderer Körper verläuft die weitere Reaction verschieden. Für sich allein:



Bei Gegenwart von Säureanhydriden, z. B. Benzoësäureanhydrid etc.:

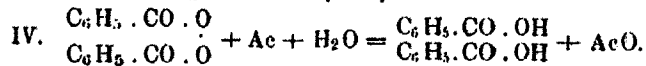


Mit dem in der ersten Phase gebildeten, entstehen hierbei zwei Moleküle Acylsuperoxyd.

¹⁾ Siehe auch die folgende Mittheilung. ²⁾ Diese Berichte 26, 1473.

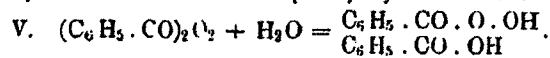
³⁾ Diese Berichte 30, 1677.

Bei Anwesenheit eines Acceptors (Indigo etc.) geht 1 Atom des in der ersten Phase gebildeten Superoxyds an diesen:

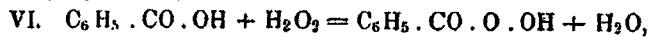


Auf Grund eines Versuches von Jorissen erhebt Bodländer¹⁾ den Einwand, dass bei der thatsächlich constatirten raschen Wirkung auf Indigo die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds ausgeschlossen sei. Wir haben aber gefunden, dass die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Indigo durch ganz geringe Mengen Benzoësäure oder Essigsäure ungemein beschleunigt wird. Somit sind die Voraussetzungen für eine rasch oxydirende Wirkung auch in obigem Process gegeben. Aehnlich wirken kleine Mengen Ameisensäure (anfänglich langsam, dann rasch), Propionsäure, Buttersäure, Baldriansäure, Capronsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure (etwas langsamer), Salicylsäure (langsam). Ob nicht vielleicht der Wasserstoffsuperoxydbildung trotzdem die Bildung eines additionellen Superoxyds vorausgeht, ist weiter unten erörtert.

Benzoylsuperoxyd wird, analog dem Natriumsuperoxyd, Terpentinsuperoxyd etc., mit Wasser in Superoxydhydrat und Säure zerlegt²⁾:



Indem Wasserstoffsuperoxyd die Säure zu einem zweiten Molekül Superoxydhydrat oxydirt:



kommt die Wirkung der Säure zu Stande.

Bei Anwesenheit von Säureanhydrid kommt die Mitwirkung des Wassers in Fortfall und der Process verläuft nach Gleichung III.

Palladiumwasserstoff bildet bei Autoxydationsprocessen in vieler Beziehung ein Analogon des Benzaldehyds³⁾. Auf Grund der Versuche von Mond Ramsay, und Shields⁴⁾, nehmen wir den an das Palladium tretenden Sauerstoff als chemisch gebunden an, den Wasserstoff ebenfalls, aber nur in labiler Bindung⁵⁾. Palladium-

¹⁾ a. a. O. S. 469.

²⁾ Benzoylsuperoxyd zeigt in der That erst, nachdem es eine Zeit lang mit Wasser gestanden, die Titansäurereaction.

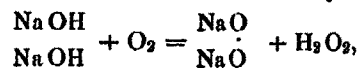
³⁾ Siehe darüber Moritz Traube, diese Berichte 15, 222, 2421, 2325, 2434, 2854; 16, 123, 1201; 18, 1377; Hoppe-Seyler, *ibid.* 12, 1551; 16, 117, 1917; 22, 2215; *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 2, 22: 10, 35; Baumann, *ibid.* 5, 244.

⁴⁾ *Proc. R. Soc.* 62, 290; *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 16, 325; *Chem. Centr.* 1898, I, 553, 1159.

⁵⁾ Siehe darüber Hoitzuma, *Zeitschr. f. physikal. Chem.* 17, 1; Bodländer, a. a. O., S. 420; Shields, *Pharm. Journ.* 1898, 281, *Chem. Ztg-Rep.* 1898, 93.

wasserstoff giebt mit 2 Mol. Sauerstoff neben Wasserstoffsperoxyd wahrscheinlich noch ein superoxydartiges Oxydationsproduct (siehe oben Gleichung I), auf welch' Letzteres dabei die stark oxydirende Wirkung zurückzuführen ist. Die stark oxydirende Wirkung des metallischen Palladiums mit Wasserstoffsperoxyd¹⁾ lässt sich dadurch erklären, dass dabei ebenfalls ein Superoxyd oder dessen Hydrat gebildet wird (siehe oben Gleichung III, V, VI), und wirkt darauf weiter Wasserstoffsperoxyd ein, so entwickelt sich Sauerstoff (Gleichung II), ist aber ein Acceptor (Kohlenoxyd, Indigo etc.) zuzugeben, so wird dieser durch das Superoxyd oder dessen Hydrat oxydirt (Gleichung IV). Damit finden die hauptsächlichsten Wirkungen des Palladiums ihre Erklärung. Dass aber Palladium mit Wasserstoffsperoxyd direct, wenn auch nur vorübergehend, ein Hydrat bilden kann, ist a priori nicht unwahrscheinlich, da Weltzien²⁾ analoges Verhalten für Eisen ($\text{Fe}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Fe}_2(\text{OH})_6$), Aluminium, Magnesium und Thallium constatirt hat.

Während bei der Autoxydation des Benzaldehyds, und wahrscheinlich auch des Palladiumwasserstoffs, an Stelle mittels molekularen Sauerstoffs zu Wasserstoffsperoxyd heransoxydirter Wasserstoffatome Sauerstoff unter Bildung von Superoxyden tritt, wird viel häufiger labiler Wasserstoff zu Wasserstoffsperoxyd heransoxydirt, ohne dass Sauerstoff an seine Stelle tritt, sodass die Reste für sich auftreten. Die bekannte Thatsache, dass schmelzende ätzende Alkalien mit Luft oder gewöhnlichem Sauerstoff energisch oxydirend wirken, lässt sich am einfachsten dadurch erklären, dass der Wasserstoff derselben durch den Sauerstoff zu Wasserstoffsperoxyd wegoxydirt wird, unter vorübergehender Hinterlassung der Reste als Superoxyd,



wobei das Wasserstoffsperoxyd entweder mit den Aetzalkalien weiter Superoxyd bildet, oder in der Hitze zerfällt.

Mit derselben Superoxydbildung hängt wahrscheinlich auch die von Berthelot³⁾ beobachtete beschleunigende Oxydationswirkung der Hydroxyde der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle zusammen.

Zur Prüfung dieses Verhaltens haben wir neuerdings durch ganz schwach alkalisch gemachte Indigoschwefelsäure wohl gereinigte Luft geleitet und dabei (nach Wiederansäuern) eine sehr rasche Zerstörung der Indigoschwefelsäure beobachtet. Alkalische Lösung von Indigoschwefelsäure bleicht zwar, wie wir uns überzeugten, auch in Wasserstoffatmosphäre ganz langsam ab, indessen ungleich viel langsamer,

¹⁾ Traube, diese Berichte 16, 127.

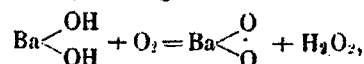
²⁾ Ann. d. Chem. 138, 129.

³⁾ Compt. rend. 125, 279; Jahresber. f. Chem. 1860, 395.

als bei Gegenwart von Sauerstoff. Ebenso haben wir uns überzeugt, dass beim Durchleiten gereinigter Luft durch nicht alkalisch gemachte Indigoschwefelsäure die blaue Farbe erhalten bleibt.

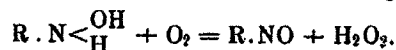
Wenn Berthelot angiebt, dass Baryumoxyd für sich allein ebenfalls beschleunigend bei directen Oxydationsprocessen einwirke, so bedarf diese Angabe noch der Bestätigung, ob dabei in der That auch jedwede Feuchtigkeit ausgeschlossen war. Wir erinnern hier an den Versuch Boussingault's¹⁾, wonach wasserfreies Baryumoxyd mit trockenem Sauerstoff so viel wie gar kein Superoxyd bildet, während die Anwesenheit einer minimalen Menge Wasser genügt, um grosse Mengen Superoxyd zu bilden. Der Ansicht, dass ein gewöhnliches Oxyd wie Baryumoxyd mittels Sauerstoff ohne Feuchtigkeit zu Superoxyd oxydirt werden könne, wofür auch Bodländer²⁾ eintritt, können wir vorerst ebensowenig beitreten, wie der Annahme, dass es möglich sei, Wasser durch Sauerstoff direct zu Wasserstoffsuperoxyd zu oxydiren. Die Angabe, dass die wasserfreien Oxyde des Kaliums und Natriums (K_2O und Na_2O) beim Glühen in Sauerstoff Superoxyde bilden, bedarf der stringenten Controlle unter Ausschluss jeder Spur von Feuchtigkeit. Säureanhydride direct zu Acylsuperoxyden zu oxydiren, ist bekanntlich noch nie gelungen³⁾.

Die Baryumsuperoxydbildung verläuft sonach folgendermassen:



wobei das Wasserstoffsuperoxyd in der Hitze selbstverständlich zersetzt wird. Bekanntlich hat Saussure⁴⁾ nachgewiesen, dass verdünnte wässrige Baryhydratlösung bei Berührung mit Luft in der Kälte Baryumsuperoxyd bildet.

Eine Reihe interessanter Fälle, bei denen ebenfalls labiler Wasserstoff durch gewöhnlichen Sauerstoff herausoxydirt wird, hat in neuerer Zeit E. Bamberger⁵⁾ durch Autoxydation verschiedener Arylhydroxylamine festgestellt. Dabei bildet sich auf ein Molekül Nitrosoaryl, beziehungsweise secundär des Azoxykörpers, immer 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd nach dem summarischen Vorgang⁶⁾:



¹⁾ Annal. d. chim. phys. (3) 35, 5; Jahresb. f. Chem. 1851, 296.

²⁾ a. a. O. S. 460.

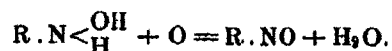
³⁾ Bodländer, a. a. O. 465.

⁴⁾ Annal. chim. phys. 44, 19.

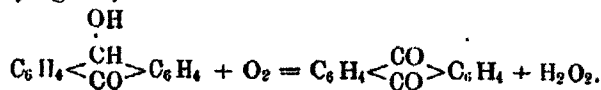
⁵⁾ Arch. d. scienc. phys. et nat. VI, Okt. 1898. Diese Berichte 33, 113. Baum, Inaug.-Diss. Zürich 1899, 19.

⁶⁾ Eine directe Oxydation von Wasser durch activirten Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd ist nach den eingehenden Versuchen Traube's und nach den nachstehenden Betrachtungen nicht wahrscheinlich.

In deutlicher Weise zeigt sich hierbei der Unterschied der Wirkung molekularen und gebundenen atomistischen Sauerstoffs, wclch' Letzterer neben Nitrosobenzol nur Wasser liefert.



Hier seien auch die Versuche von Biltz¹⁾ der Oxydation von Hydrazoneu in alkalischer Lösung mittels Luftsauerstoffs zu α -Osazonen erwähnt, bei welchen nebenher wahrscheinlich ebenfalls Wasserstoff-superoxyd gebildet wird, vor Allem aber eine schöne Arbeit von Manchot²⁾, in welcher er nachwies, dass Oxanthranol in alkalische Lösung mit Luftsauerstoff quantitativ Anthrachinon und Wasserstoff-superoxyd giebt³⁾.



Gleiches hat Manchot für andere Hydrochinone, auch für Hydrazokörper, nachgewiesen.

Aus den bisherigen Wahrnehmungen über Autoxydationsvorgänge lässt sich der Schluss ziehen, dass dieselben eine Folge der ungesättigten Natur des Autoxydatore oder des Vorhandenseins labiler Wasserstoffatome in demselben sind, wobei folgende Fälle zu unterscheiden sind:

I. Der Sauerstoff lagert sich an ungesättigte Körper an und bildet Superoxyde (Triäthylphosphin, Terpentinöl, Hexylen etc.)

II. Der Sauerstoff vereinigt sich mit labil gebundenem Wasserstoff des Autoxydatore zu Wasserstoffsuperoxyd, der dabei entstehende Rest des Autoxydatore nimmt sofort ein weiteres Molekül Sauerstoff auf unter Bildung eines Superoxyds (Benzaldehyd, wahrscheinlich Palladiumwasserstoff).

III. Der Sauerstoff verbindet sich mit labilem Wasserstoff des Autoxydatore zu Wasserstoffsuperoxyd; der Rest ist nicht weiter oxydabel und bleibt als solcher einzeln oder gepaart erhalten. Er kann, wie bei den caustischen Alkalien und Erdalkalien, ebenfalls ein Superoxyd sein, oder auch nicht (bei Hydroxylaminen, Phenolen, Hydrazokörpern).

Trotzdem nach obiger Eintheilung in vielen Fällen Wasserstoffsuperoxyd schon als erstes Product der Autoxydation angenommen wird, ist doch eine vorausgehende vorübergehende Bildung additioneller

¹⁾ Ann. d. Chem. 305, 165.

²⁾ Habilitations-Schrift, Göttingen 1900 (Oct. 1899).

³⁾ Sofern man obige Formel für Oxanthranol annimmt, stimmt der Oxydationsvorgang mit dem bei den Hydroxylaminen überein.

Superoxyde, die mit Wasser erst Wasserstoffsperoxyd bilden, keineswegs ausgeschlossen. Dass nach Bamberger Indigo mit Hydroxylaminen und Luft viel rascher entfärbt wird als mit Wasserstoffsperoxyd, lässt sich durch primäre Bildung reaktionsfähigerer Superoxyde sehr wohl erklären, ebenso dass sich in Benzollösung kein Wasserstoffsperoxyd bildet, denn da Superoxyde, wie die des Natriums, Terpentinöls u. s. w. nur mit Wasser Wasserstoffsperoxyd bilden, kann Letzteres bei Abwesenheit von Wasser unter Umständen nicht entstehen¹⁾.

Auch in den von Biltz und von Manchot beobachteten Fällen ist, wie Letzterer besonders betont, die primäre Bildung von Superoxyden nicht ausgeschlossen. Hierbei können indessen, abgesehen von der durch Manchot in Betracht gezogenen Begünstigung der Oxydation als Folge elektrolytischer Zerlegung in Ionen und der leichteren Hydratisierung aufzuspaltender Kohlenstoffgruppen unter vorübergehender Bildung reaktionsfähiger Hydroxyde²⁾, unter Umständen auch Desmotropisierung der Autoxydatoren oder intermediäre Natriumsperoxydbildung eine Rolle spielen.

In den sämtlichen, vorstehend besprochenen Fällen der Autoxydation kommt der freie Sauerstoff stets zu zwei Atomen, wir dürfen also vorerst annehmen in molekularer, wenn auch gelockert-molekularer Form, zur Wirkung. Die dabei gebildeten Superoxyde können als solche erhalten bleiben, oder aber unter Abgabe der Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs energische Oxydationen herbeiführen. Die oxydirende Wirkung kann sich auf die Autoxydatoren oder Theile derselben selbst, oder aber auf andere, unter sonst gleichen Umständen nicht oxydable Stoffe, die Acceptoren, erstrecken. Diese Art der oxydirenden Wirkung des Sauerstoffs erklärt sich am einfachsten damit, dass man das Sauerstoffmolekül als ungesättigte Verbindung ansieht, welche — ähnlich z. B. den ungesättigten Kohlenwasserstoffen — leicht Additionsproducte bildet. Michael³⁾ reihet deshalb mit Recht den Sauerstoff den ungesättigten Verbindungen ein.

¹⁾ Die Bildung von Nitrobenzol aus Phenylhydroxylamin bei Gegenwart von Alkali erklärt sich ebenso ungezwungen unter Annahme der Zwischenbildung von Superoxyd als durch Oxydation von Nitrosobenzol durch H_2O_2 . Auch an die oxydirende Wirkung der Luft bei Gegenwart von NaOH ist zu denken. Nitrosobenzol wird durch Natriumsperoxyd zu Nitrobenzol oxydirt.

²⁾ Gerade wie bei Bildung des Baryumsperoxyds aus Baryumoxyd bei Gegenwart von Wasser. Ausserdem kann übrigens auch der in Wasser gelöste Sauerstoff durch theilweise Aufspaltung (Dissociation in Atome ist dabei nach Henry's Gesetz ausgeschlossen) zu .O.O. oder Bildung von H.O.O.OH an sich reaktionsfähiger sein.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 6^o, 256.

Dass die Oxydationswirkungen so häufig, wie z. B. beim Terpentinöl, Hexylen, Benzaldehyd, Triäthylphosphin, durch das Licht in auffällender Weise beschleunigt werden, ist eine Thatsache, die noch der Aufklärung bedarf. Es erscheint immer noch nicht ausgeschlossen, dass die Sauerstoffmoleküle durch Belichtung in einen activeren Zustand versetzt werden; denn wenn auch Bredig und Pemsel¹⁾ nachgewiesen haben, dass unmittelbar vor dem Eintritt in eine zu oxydierende Sulfitlösung belichteter Sauerstoff keine energischeren Oxydationswirkungen zeigte, als unbelichteter, und wenn auch mit Bredig zugegeben werden mag, dass die Oxydationsgeschwindigkeit auch durch Belichtung, insbesondere schnellere Zerstäubung der zu oxydierenden Substanz selbst zunimmt, so ist es unter der Voraussetzung, dass die Activität der belichteten Sauerstoffmoleküle auf einer Lockerung der vorher geschlossenen Moleküle (schematisch zu $.O.O.$ oder $.O:O.$) beruht, doch auch denkbar, dass die Wiederschliessung in dem Moment stattfindet, in welchem die Belichtung aufhört, oder dass nur so wenig Moleküle gelockert sind, dass die Wirkung, sofern nicht sofortige Nachbildungen an Ort und Stelle erfolgen, nicht stark genug hervortritt, oder endlich, dass nur der von dem Autoxydator zuerst gelöste Sauerstoff durch das Licht activirt wird.

180. C. Engler: Ueber Activirung des Sauerstoffs.

[6. Mittheilung: Demonstration der Bildung des Wasserstoff-superoxyds und anderer Superoxyde als Producte directer Oxydation.]

(Eingegangen am 19. Januar.)

Wenn man Wasserstoffgas in der ursprünglichen Versuchsanordnung von Cavendish oder unter ähnlichen Bedingungen verbrennt, so finden sich in dem verdichteten Wasser nur so geringe Spuren Wasserstoffsuperoxyd, dass der directe Nachweis, zumal durch die Chromsäurereaction, nicht gelingt. Dagegen lässt sich, wie schon Moritz Traube gefunden hat, das beim Verbrennen des Wasserstoffs in Luft gebildete Wasserstoffsuperoxyd nachweisen, wenn man eine Wasserstoffflamme so auf Wasser leitet, dass sie sich darauf ausbreitet. Das Wasser zeigt dann deutlich die Reactionen des gebildeten Peroxydes.

Am leichtesten gelingt der Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds, wenn man in folgender Weise verfährt: aus einem Kipp'schen

¹⁾ Photogr. Arch. 1, 33. Zeitschr. für Electrochem. VI, 137. Zeitschr. für anorg. Chem. 1899, 386.

Apparat oder einem Gasometer entnimmt man Wasserstoffgas, das man, falls es sich um Darstellung reinen Wasserstoffsperoxyds handelt, über Jod, dann durch Kalilauge und festes Aetzkali leitet. Das Ende des Apparates ist durch einen etwa halbmeterlangen Schlauch mit einer 15–20 cm langen, in eine Spitze ausgezogenen oder mit Platinspitze versehenen Glasröhre verbunden, an deren Ende der Wasserstoff aus enger Oeffnung ausströmend in einem Flämmchen von 1–2 cm Länge brennt. In einer kleinen Glasschale liegt ein Stück möglichst kaltes Eis von stark Nussgrösse, gegen welches das Wasserstoffflämmchen so gerichtet wird, dass es sich allmählich in das Eisstück einbohrt und in der gebildeten Höhlung, immer in Berührung mit dem Eisstückchen, weiterbrennt, bis fast alles Eis geschmolzen ist. In dem gebildeten Schmelzwasser lässt sich das Wasserstoffsperoxyd leicht durch Zusatz einiger Tropfen Jodkaliumstärke, Ansäuern und Zugabe einer Spur Eisenvitriollösung, oder aber durch Schütteln mit Aether und Chromsäure nachweisen.

Da das Flämmchen in Folge zu starker Kühlung an dem Eis oft verlöscht, muss es so beweglich angeordnet sein, wie oben angegeben, damit es an einer daneben aufgestellten Lampe sofort wieder entzündet werden kann.

Auf diese Weise lässt sich das bei der Verbrennung des Wasserstoffs primär gebildete Wasserstoffsperoxyd, welches in der gewöhnlichen, nicht gekühlten Flamme durch die grosse Hitze wieder zerstört wird, in sehr einfacher Weise zeigen und damit die Vereinigung des Wasserstoffs mit ganzen Sauerstoffmolekülen erläutern.

Dass dabei nicht allenfalls eine Zersetzung kleiner Wassermengen durch die Hitze der Wasserstofflamme die Ursache der Bildung des Wasserstoffsperoxyds ist, wurde indirect dadurch nachgewiesen, dass ein durch den elektrischen Strom zum Weissglühen gebrachter Platindraht gerade an die Oberfläche einer kleinen Menge gut gekühlten Wassers mehrere Stunden lang gehalten wurde, sodass ebenfalls starke Erhitzung der nächstgelegenen Wassertheilchen eintreten musste. Es liess sich aber in dem Wasser keine Spur Wasserstoffsperoxyd nachweisen.

Nach Bach¹⁾ bildet das Kohlenoxyd beim Verbrennen zunächst Carbonylsperoxyd, welches mit Wasser Wasserstoffsperoxyd giebt, eine Peroxydbildung, die ebenfalls schon von Moritz Traube beobachtet wurde. Auch diese Superoxydbildung kann man, ebenso wie diejenige beim Verbrennen von Leuchtgas, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff etc., in der oben beschriebenen Weise leicht zeigen.

¹⁾ Monit. scient. 1897 (4), 12, 484.

Zur raschen Nachweisung des beim Verbrennen des Natriums entstehenden Natrium-superoxyds erhitzt man ein erbsengrosses Stückchen Natrium auf Aluminiumblech, lässt abbrennen und giebt den Rest in Wasser, welches nach dem Ansäuern starke Wasserstoff-superoxydreaction zeigt.

Auch beim Verbrennen des Magnesiums lagert sich zunächst molekularer Sauerstoff an; das gebildete Superoxyd wird jedoch bei der grossen Hitze zersetzt. Zerschneidet man aber dünnes Magnesiumband der Länge nach in etwa 1 mm breite Streifen und brennt diese, also in kleiner Flamme, ab, oder hält man brennendes Magnesiumband an Eis oder auf kaltes Wasser, wobei die Flamme wenigstens theilweise abgekühlt wird, so kann man in dem Verbrennungsproduct mit Jodkaliumstärkekleister in der angeäuerten Flüssigkeit das Peroxyd nachweisen.

181. Arthur Rosenheim und Robert Cohn:
Ueber Metalldoppelrhodanide.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. April.)

Das Studium der Metalldoppelsalze schwacher Säuren hat für die anorganische Chemie erhöhtes Interesse gewonnen, seitdem man den Dissociationsvorgängen in den Lösungen solcher Salze grössere Aufmerksamkeit schenkt. Vor Allem die schwachen Säuren sind zur Bildung »complexer« Metallsalze geneigt, und ihre eingehendere Untersuchung kann daher zur Aufklärung über die Entstehungsbedingungen complexer Ionen beitragen.

Von diesem Gesichtspunkte aus haben wir vor mehreren Monaten die Untersuchung der Metalldoppelrhodanide in Angriff genommen, die sich in ihren Zielen an frühere Arbeiten über Metalldoppelnitrite¹⁾, Metallsulfite und Metallthiosulfate²⁾ anschliesst. Da von verschiedenen anderen Seiten ähnliche Experimentaluntersuchungen unternommen zu sein scheinen, so theilen wir, um die Richtung unserer Versuche zu charakterisiren, einige der bisher erhaltenen Resultate hierdurch mit.

Das Quecksilberrhodanid, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, bildet drei verschiedene Reihen von Doppelverbindungen. Einmal ist der eine Rhodan-

¹⁾ A. Rosenheim und I. Koppel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 17, 35.

²⁾ S. Steinhäuser, Inaug.-Dissert. Berlin 1899.

rest durch andere Säurereste ersetzbar, und es entstehen dann wohlcharakterisirte Verbindungen, wie das schon bekannte $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{SCN} \end{smallmatrix}$ und $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{SCN} \end{smallmatrix}$, oder das Quecksilberrhodanid vereinigt sich mit einem oder zwei Molekülen anderer Rhodanide zu Salzen der Zusammensetzung $\overset{1}{\text{R}}\text{Hg}(\text{SCN})_3$ bezw. $\overset{1}{\text{R}}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$.

Die erstere Verbindungsklasse wurde eingehend untersucht und unter Anderem ein neues, in schönen Nadeln krystallisirendes Quecksilberbromorhodanid, $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{SCN} \end{smallmatrix}$, dargestellt.

HgBrSCN . Ber. Hg 59.17, S 9.47, Br 22.19.
Gef. » 59.39, » 9.43, » 22.94.

Die Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, dagegen in heissem Alkohol unzersetzt löslich. Eine Reihe von charakteristischen Reactionen, z. B. die Fällung eines gelben Chromates, sowie qualitative Ueberführungsversuche scheinen dafür zu sprechen, dass diese Verbindungen ein complexes Kation, $\text{Hg}(\text{SCN})_3^+$, enthalten¹⁾. Die endgiltige Entscheidung hierüber ist allerdings durch die Schwerlöslichkeit der Verbindungen sehr erschwert.

Die Salze des Typus $\overset{1}{\text{R}}\text{Hg}(\text{SCN})_3$ sind in Wasser schwer, die der Zusammensetzung $\overset{11}{\text{R}}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ sehr leicht lösliche Körper. Beide Verbindungsklassen krystallisiren sehr gut. Neu dargestellt wurden unter Anderem ein Ammonium- und Baryum-Salz der ersten Klasse, ferner das Kalium-, Natrium-, Baryum- und Kupfer-Salz der zweiten Reihe. Die Analysen der beiden Baryumsalze ergaben folgende Resultate:

$\text{Ba}[\text{Hg}(\text{SCN})_3]_2^?)$. Ber. Ba 15.48, Hg 45.19, S 21.69.
Gef. » 15.50, » 44.75, » 21.43.
 $\text{BaHg}(\text{SCN})_4$. Ber. Ba 24.08, Hg 35.15, S 22.49.
Gef. » 24.17, » 35.22, » 22.68.

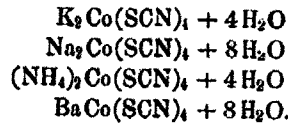
Die Salze beider Reihen sind, wie sich durch Leitfähigkeitsbestimmungen und Ueberführung nachweisen lässt, Verbindungen der complexen Anionen $\text{Hg}(\text{SCN})_3^-$ bezw. $\text{Hg}(\text{SCN})_4^-$.

Sehr ähnlich wie das Quecksilberrhodanid verhält sich das Bleirhodanid, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

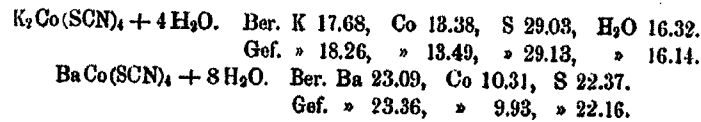
¹⁾ Vergl. R. A. Bogg und G. Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 480.

²⁾ Einige Darstellungen des Salzes ergaben Werthe, die auf die Formel $\text{Ba}[\text{Hg}(\text{SCN})_3]_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ stimmten.

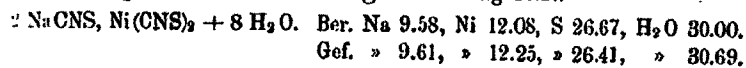
Durch Einwirkung löslicher Rhodanide auf eine Lösung von Kobaltorhodanid erhält man prächtige, tiefblaue Krystalle von Kobaltodoppelrhodaniden der Zusammensetzung $R_2Co(SCN)_4$. Dargestellt wurden das Kalium-, Natrium-, Ammonium- und Baryum-Salz, sämmtlich leicht löslich, in wenig Wasser mit tiefblauer Farbe, die bei der geringsten Verdünnung jedoch in Hellrosa übergeht. In Alkohol sind die Verbindungen mit blauer Farbe leicht löslich. Die Analysen der Salze führten zu den folgenden Formeln:



Angeführt seien die Analysenwerthe für das Kalium- und Baryum-Salz:



Die entsprechenden Nickeldoppelrhodanide sind grüne, in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche, gut krystallisierende Verbindungen. Von den bisher untersuchten Salzen ist das Natriumsalz ganz analog der Kobaltverbindung zusammengesetzt.



Das Kaliumsalz dagegen stimmt nur auf die Formel:



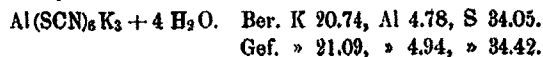
Qualitative Ueberführungsbestimmungen der Kobalt- und Nickel-Salze wurden nach der von W. Nernst¹⁾ angegebenen Versuchsanordnung ausgeführt. Sie ergaben das interessante Resultat, dass in verdünnter alkoholischer Lösung die Kobaltsalze als Verbindungen des complexen Anions $Co(SCN)_4$ erscheinen — das Kobalt wandert an die Anode —, während das analog zusammengesetzte Natriumnickelsalz ein Doppelsalz darstellt — das Nickel wandert an die Kathode. Das Kobaltrhodanidanion ist allerdings nur in ganz concentrirter wässriger Lösung beständig und wird bei der geringsten Verdünnung hydrolytisch gespalten. Diese Beobachtungen entsprechen durchaus den bei den Kobalt- bzw. Nickel-Salzen auftretenden Färbungen.

Durch Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd und Zusatz von löslichen Rhodaniden er-

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 308.

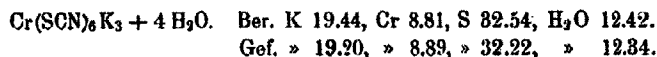
hält man die bisher noch unbekanntes Aluminiumrhodanide, leicht lösliche, aus syrupösen Laugen krystallisierende Salze. Dieselben haben die allgemeine Zusammensetzung $\text{Al}(\text{SCN})_6\text{R}_3$ und entsprechen hierin den schon von Rösler ¹⁾ erhaltenen Chromrhodaniden.

Die Analyse des Kaliumsalzes führte zu der Formel:



Die Salze sind, wie qualitativ nachgewiesen wurde, Verbindungen einer complexen Aluminiumrhodanwasserstoffsäure und entsprechen auch hierin den Chromverbindungen.

Diese Letzteren wurden direct durch Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf Chromhydroxyd, wesentlich einfacher als nach der von Rösler angewandten Methode, erhalten. Die Analyse des Kaliumsalzes bestätigte die schon früher erhaltene Formel:



Die bisherigen Beobachtungen machen es sehr wahrscheinlich, dass ausser dieser Reihe von Chromrhodaniden noch Verbindungen anderer Zusammensetzung existiren. Unsere weiteren Untersuchungen werden sich mit der Vergleichung der Aluminium-, Chrom- und der zuerst von G. Krüss und Mohrat ²⁾ beschriebenen Eisen-Rhodanide beschäftigen und sich auf das genauere Studium der anderen, oben beschriebenen Verbindungsklassen, besonders in physikalischer Beziehung, erstrecken.

Berlin N., 9. April 1900. Wissenschaftl.-chem. Laboratorium.

182. E. Mohr: Ueberführung von Lutidindioarbonsäureester in Diamidolutidin.

[Vorläufige Mittheilung.]

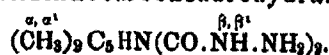
(Eingegangen am 10. April.)

Lutidindioarbonsäureester wurde nach der Vorschrift von Knoevenagel und Klages (Ann. d. Chem. 281, 94) dargestellt. Beiden Herren spreche ich meinen besten Dank aus für die Ueberlassung dieser ausserordentlich bequemen Methode. Zur Reinigung wurde der Ester im Vacuum destillirt; Siedepunkt bei 40 mm 206°; bei 33 mm 197°; bei 16 mm 179°.

¹⁾ Ann. d. Chem. 141, 185.

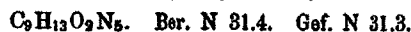
²⁾ Ann. d. Chem. 260, 195.

Lutidindicarbonsäurehydrazid,



Man erwärmt Lutidindicarbonsäureester mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydrazinhydrat (10–20 pCt. Ueberschuss) am Rückflusskühler 12–15 Stdn. zum gelinden Sieden. Das beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrte Reactionsproduct wird fein zerrieben und nach dem Absaugen der Mutterlauge mit Alkohol und Aether gewaschen. Ausbeute: 85 pCt. der Theorie. Das so dargestellte und im Vacuum über Kali und Schwefelsäure getrocknete Rohproduct ist für präparative Zwecke hinreichend rein und insbesondere frei von dem weiter unten zu besprechenden, krystallwasserhaltigen Hydrazid, wie folgende Zahlen beweisen:

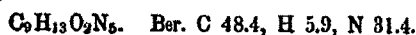
0.1227 g Sbst.: 33.05 ccm N (12.0°, 745 mm).



0.4311 g Substanz verloren beim Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei 105°–110° 0.0034 g = 0.8 pCt.; ber. für 1 Mol. Krystallwasser: 7.5 pCt.

Zur Analyse wurde das Rohproduct aus Alkohol umkrystallisirt.

0.1350 g Sbst.: 37.3 ccm N (18.0°, 749 mm). — 0.1810 g Sbst.: 0.3209 g CO₂, 0.0914 g H₂O.



Gef. » 48.3, » 5.6, » 31.5.

Lutidindicarbonsäurehydrazid krystallisirt aus Alkohol in dünnen, farblosen, stark lichtbrechenden, drusenförmig verwachsenen Prismen, welche bei 228° unter geringer Zersetzung zu einer citronengelben Flüssigkeit schmelzen. 100 g 93-procentiger Alkohol lösen bei Siedetemperatur etwa 3.9 g Hydrazid, bei Zimmertemperatur 1.0–1.5 g; 100 g Wasser lösen bei 18° etwa 8.9 g. Schwer löslich in siedendem Ligroin, Benzol, Chloroform und Aether; reducirt ammoniakalische Silberlösung schon bei Zimmertemperatur schnell unter Spiegelbildung, Fehling'sche Lösung erst beim Kochen.

Lässt man eine kaltgesättigte, wässrige Lösung von Lutidindicarbonsäurehydrazid im Vacuum über Schwefelsäure eindunsten, so krystallisirt das Hydrazid in feinen Nadeln aus, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten. Das Krystallwasser entweicht nicht oder wenigstens nur äusserst langsam im Exsiccator über Schwefelsäure.

0.1679 g Sbst.: 0.2750 g CO₂, 0.0914 g H₂O. — 0.1270 g Sbst.: 32.0 ccm N (12.0°, 744 mm).



Gef. » 44.7, » 6.1, » 29.3.

Das Krystallwasser kann durch 2–3-stündiges Erwärmen auf 105–110° vollkommen ausgetrieben werden:

0.2899 g Sbst. verlor 0.0234 g = 8.1 pCt.; ber. 7.5 pCt.

Dieses bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Hydrazid hat dieselben Eigenschaften wie das oben beschriebene, aus Alkohol umkrystallisirte Product.

0.1155 g bei 110° getrocknetes Hydrazid: 81.7 ccm N (15.0°, 740 mm).
 $C_9H_{13}O_3N_5$. Ber. N 31.4. Gef. N 31.3.

Das krystallwasserhaltige Hydrazid unterscheidet sich nur sehr wenig von dem wasserfreien; bringt man die fein pulverisirte Substanz im Capillarröhrchen in den auf 140° erwärmten Schmelzpunktsapparat, so wird sie zunächst feucht, bei weiterem Erwärmen wieder trocken und schmilzt dann nicht ganz scharf bei 227—229° zu einer citronengelben Flüssigkeit mit sehr geringer Gasentwicklung. Dass das krystallwasserhaltige Hydrazid ein wahres Hydrazid und nicht etwa ein Diammoniumsalz ist, folgt daraus, dass es in wässriger Lösung mit Benzaldehyd ein schneeweisses Condensationsproduct giebt, in welchem sich kein Benzalazin nachweisen lässt.

Lutidindicarbonsäurehydrazidchlorhydrat,
 $(CH_3)_2C_6HN(CO.NH.NH_2)_2 + 3 HCl + H_2O$.

Eine Lösung von 3.5 g Lutidindicarbonsäurehydrazid in 50 ccm wässriger Normal-Salzsäure wird unter Kühlung im Kältegemisch und unter Umschütteln allmählich mit 100—125 ccm gekühlter, concentrirter, alkoholischer Salzsäure und dann mit etwa 50 ccm concentrirter, ätherischer Salzsäure versetzt. Das nach einiger Zeit ausgeschiedene schneeweisse Salz wird abfiltrirt und im Vacuum über Kali und Schwefelsäure getrocknet.

0.1688 g Sbst.: 0.1887 g CO_2 , 0.0765 g H_2O . — 0.2452 g Sbst.: 42.9 ccm N (17.0°, 747 mm). — 0.3034 g Sbst.: 0.3688 g AgCl. — 0.6426 g Sbst.: 0.7825 g AgCl.

$C_9H_{13}O_3N_5 + 3HCl + H_2O$. Ber. C 30.8, H 5.2, N 20.0, Cl 30.3.
 Gef. » 30.5, » 5.1, » 20.0, » 30.1, 30.1.

Die durch die Analysen bewiesene Formel $C_9H_{13}O_3N_5Cl_3$ kommt auch dem Salzgemisch



zu, welches aus dem Lutidindicarbonsäurehydrazid in Folge Verseifung wohl entstehen könnte. Dass der analysirten Substanz nicht diese, sondern die unter der Ueberschrift angegebene Constitutionsformel zukommt, beweist folgender Versuch: die wässrige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit wässriger Benzaldehydemulsion die weiter unten beschriebene schneeweisse Benzalverbindung, die an Aether keine nachweisbare Menge Benzalazin abgiebt; das Salz enthält demnach ein Molekül Krystallwasser.

Das Salz ist nicht sehr hygroskopisch, löst sich leicht in wenig kaltem Wasser, schwer hingegen in siedendem Alkohol und Aether; es schmilzt bei 251° unter plötzlichem, starkem Aufschäumen zu einer rötlich-gelben, schaumigen Masse.

Acetonverbindung des Lutidindicarbonsäurehydrazids,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{HN}[\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2$.

Man schüttelt eine Lösung von 3.3 g Lutidindicarbonsäurehydrazid in 50 g Wasser mit 10 g Aceton. Der nach einigen Minuten sich abscheidende weisse Niederschlag wird abfiltrirt, einige Male mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute etwa 80 pCt. der Theorie.

0.1880 g Sbst.: 39.4 ccm N (18.0°, 743 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_5$. Ber. N 23.1. Gef. N 23.7.

Demnach enthält die Substanz vielleicht etwas Monoacetonverbindung. Die analysirte Acetonverbindung schmilzt bei 298° unter Aufschäumen zu einer gelben Flüssigkeit, die schnell braun wird; sie ist so gut wie unlöslich in siedendem Ligroin, Benzol, Aceton, Aether und Chloroform, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol; beim Kochen mit Wasser scheint Aceton abgespalten zu werden.

Dibenzallutidindicarbonsäurehydrazid,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{HN}(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Beim Zusammenschütteln einer wässrigen Lösung von Lutidindicarbonsäurehydrazid mit überschüssiger, wässriger Benzaldehydemulsion entsteht ein weisser Niederschlag, der ein Gemisch der Monobenzal- und Dibenzal-Verbindung zu sein scheint. Das so dargestellte Rohproduct wird aus siedendem Eisessig umkrystallisirt, abfiltrirt, einige Male mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

0.1717 g Sbst.: 27.2 ccm N (17.0°, 739 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_5$. Ber. N 17.6. Gef. N 17.9.

Sehr schwer löslich in siedendem Ligroin, Benzol, Alkohol, Aether, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff; leicht umkrystallisirbar aus siedendem Eisessig; der Schmelzpunkt liegt über 300°; auf dem Platinblech über freier Flamme schmilzt die Substanz zu einer gelben Flüssigkeit, die unter Gasentwicklung und Zersetzung schnell braun wird.

Lutidindicarbonsäureazid, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{HN}(\text{CO}\cdot\text{N}\cdot\overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{N}}})_2$.

In eine stark gekühlte Lösung von 25 g Lutidindicarbonsäurehydrazid und 16 g Natriumnitrit in 900 g Wasser lässt man unter Umschütteln 220 ccm Normal-Salzsäure eintropfen (Temperatur in der Flüssigkeit während der Diazotirung 0° bis +5°); das Azid scheidet sich sofort als schneeweisser, schaumigflockiger Niederschlag ab, der

der ganzen Masse dickbreiige Consistenz giebt. Man lässt noch etwa 15 Minuten im Eis stehen, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht mehrere Male mit Eiswasser aus und trocknet das Azid im Vacuum über Schwefelsäure und Kali. Ausbeute: 84 pCt. der Theorie.

Lutidindicarbonsäureazid ist ein weisses, lockeres Pulver, welches beim Erhitzen im Capillarrohr bei 79—80° mit schwachem Knalle explodirt, ohne vorher zu schmelzen.

Diurethyllutidin¹⁾, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{HN}(\text{NH}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Trocknes Lutidindicarbonsäureazid wird mit der 10—30-fachen Menge absoluten Alkohols am Rückflusskühler gelinde erwärmt. Unter regelmässiger Gasentwicklung (Stickstoff und etwas Kohlendioxyd) geht das Azid in Lösung; zum Schluss wird kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Eine geringe Menge eines gelatinösen, harnstoffartigen Nebenproductes wird abfiltrirt und das urethanhaltige Filtrat im Vacuum bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Urethan in wasserhellen, dicken Prismen aus. Die alkoholischen Mutterlaugen hinterlassen beim Eindampfen einen dicken, gelblichen Syrup, der erst nach mehrstündigem Stehen im Kältegemisch zu krystallisiren beginnt und ohne weitere Reinigung zur Darstellung von Diamidolutidin verwendet werden kann. Ausbeute an krystallisirtem Urethan über 50 pCt. der Theorie.

0.2186 g Sbst.: 0.4421 g CO_2 , 0.1317 g H_2O . — 0.1922 g Sbst.: 25.4 ccm N (17.0°, 748 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 55.5, H 6.8, N 15.0.
Gef. » 55.1, » 6.7, » 15.1.

Diurethyllutidin ist leicht löslich in siedendem, schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol und schmilzt unzersetzt bei 157°.

Diamidolutidin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{HN}(\text{NH}_2)_2$.

Diurethyllutidin und die bei seiner Darstellung entstehenden Nebenproducte werden durch rauchende Salzsäure im Einschmelzrohr bei 100—120° in etwa 5 Stunden in salzsaures Diamidolutidin übergeführt. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil des Salzes in röhlichen, drusenartig verwachsenen Prismen oder dicken Tafeln aus, deren Zusammensetzung durch die Formel $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3 + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt wird. Aus 18.3 g Azid wurden 8.2 g salzsaures Salz gewonnen, d. i. etwa 48 pCt. der Theorie.

¹⁾ Zur bequemeren Benennung mancher Urethane empfiehlt es sich, die Atomgruppe $\text{NH}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ »Urethyl« zu nennen, z. B.: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}.\text{NH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{NH}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ Diurethyläthylon.

0.1996 g Sbst.: 0.2650 g CO₂, 0.1144 g H₂O. — 0.2220 g Sbst.: 87.2 ccm N (16.5°, 737 mm). — 0.3208 g Sbst.: 0.4040 g AgCl.

C₇H₁₁N₃ + 2 HCl + H₂O. Ber. C 36.8, H 6.6, N 18.5, Cl 31.09.
Gef. » 36.2, » 6.4, » 18.9, » 31.14.

0.7470 g des über Chlorcalcium getrockneten Salzes verlor bei 110° in 15 Stunden 0.1800 g = 24.1 pCt.; ber. für 1 H₂O + 1 HCl: 23.9 pCt.

Das so dargestellte Salz C₇H₁₁N₃ + HCl zersetzt sich bei 110° sehr langsam weiter: während des Trocknens (in den ersten 15 Stunden) betrug der Gewichtsverlust pro Stunde 30—10 mg, von da an nur noch 1 mg und weniger. Dass dieses bei 110° getrocknete Salz die Zusammensetzung C₇H₁₁N₃ + HCl hat, zeigen folgende Analysen:

0.1462 g Sbst.: 30.9 ccm N (16.0°, 742 mm). — 0.1831 g Sbst.: 0.1565 g AgCl.

C₇H₁₁N₃ + HCl. Ber. N 24.3, Cl 20.4.
Gef. » 24.0, » 21.1.

Beide Salze lösen sich klar in kaltem Wasser; die Lösung des Bichlorhydrates reagirt stark sauer, die des Monochlorhydrates nur sehr schwach; bringt man das krystallwasserhaltige Bichlorhydrat im Capillarrohr in den auf 265° erwärmten Schmelzpunktsapparat, so wird das Salz sofort theilweise flüssig, und unter lebhaftem Sieden entweicht das Krystallwasser; nach wenigen Augenblicken ist das Salz wieder fest und schmilzt bei weiterem Erwärmen unscharf zwischen 270 und 280° unter vollständiger Zersetzung. Das krystallwasserfreie Monochlorhydrat wird bei 265° dunkelbraun und schmilzt unscharf zwischen 275 und 280° unter Gasentwicklung und vollständiger Zersetzung.

Ausser diesen beiden Salzen existirt noch ein drittes von der Zusammensetzung C₇H₁₁N₃ + HCl + H₂O. Man erhält dasselbe am bequemsten durch Umkrystallisiren des Bichlorhydrates aus siedendem Wasser in verfilzten, haardünnen Nadeln, die oft mehrere Centimeter lang sind und im Licht herrlich funkeln. Dieses Salz wird bei 275° dunkelbraun, bei 280° schwarz und schmilzt bei 290° zu einem dickflüssigen, schwarzen Theer.

0.1554 g Sbst.: 0.2493 g CO₂, 0.1020 g H₂O. — 0.1104 g Sbst.: 21.5 ccm N (18.5°, 757 mm). — 0.3305 g Sbst.: 0.2458 g AgCl.

C₇H₁₁N₃ + HCl + H₂O. Ber. C 43.8, H 7.4, N 22.0, Cl 18.49.
Gef. » 43.8, » 7.3, » 22.4, » 18.40.

Zur Darstellung des freien Diamidolutidins löst man irgend eines der oben beschriebenen salzsauren Salze in verdünnter Kalilauge; trägt man in diese klare Lösung festes Aetzkali ein, so fällt ein Gemisch von Chlorkalium und Diamidolutidin aus, welches abfiltrirt

und mit Benzol ausgekocht wird; aus der erkaltenden Benzollösung scheidet sich das Diamidolutidin in schwach gelblich gefärbten Prismen vom Schmp. 169—170° aus.

0.1394 g Sbst.: 0.4469 g CO₂, 0.1405 g H₂O. — 0.1235 g Sbst.: 33.7 ccm N (17.0°, 740 mm).

C₇H₁₁N₃. Ber. C 61.2, H 8.1, N 30.7.

Gef. » 61.1, » 7.9, » 30.8.

Die Base löst sich leicht in kaltem Wasser und kalter, verdünnter Kali- oder Natron-Lauge; 100 g siedendes Benzol lösen etwa 2.1 g Diamidolutidin; beim Erkalten krystallisirt etwa 1 g wieder aus. Diamidolutidin hält sich an der Luft monatelang vollkommen unverändert; auch von Fehling'scher Lösung und ammoniakalischer Silberlösung wird es viel langsamer oxydirt als *m*-Phenylendiamin.

Diamidolutidin liefert mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung eine Diazoverbindung, welche etwa ebenso beständig zu sein scheint wie Diazobenzolchloridlösung. Beim Eingiessen der Diazolösung in alkalische Resorcinlösung entsteht ein rothbrauner Azofarbstoff.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt; insbesondere soll das Verhalten des Diamidolutidins gegen salpetrige Säure mit dem des *m*-Phenylendiamins verglichen werden.

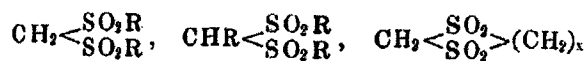
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

183. A. Kötz: Beweglichkeit der Wasserstoffatome in den Disulfonen, Trisulfonen und Tetrasulfonen.

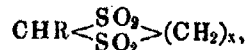
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 10. April.)

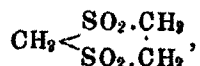
Ueber das Verhalten einer im Wirkungskreise zweier Sulfongruppen liegenden Methen- und Methin-Gruppe in Disulfonen der Constitution:



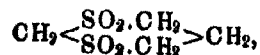
und



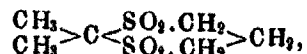
in denen R einen Alkyl- oder Phenyl-Rest bedeutet, haben Baumann und dessen Schüler eingehende Untersuchungen angestellt. Es ergab sich, dass die Reactionsfähigkeit der Wasserstoffatome von der Constitution der Disulfone und der Art der Substituenten wesentlich abhängig ist. Von den ringförmigen Disulfonen war das Trimethylen-



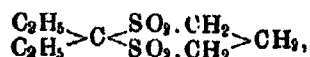
auf sein Verhalten zu den Halogenen untersucht. Ich unternahm (in meiner im Juli 1898 abgeschlossenen Habilitationsarbeit) u. A. die Darstellung des Tetramethylendisulfons,



und untersuchte neben der Einwirkung von Halogenen den Austausch der charakteristischen Wasserstoffatome durch Alkyle. Da Autenrieth und Wolff¹⁾ in der im April 1899 in den Berichten erschienenen Arbeit die Darstellungsweise und das Verhalten dieses Körpers gegen Brom ausführlich beschreiben, möchte ich hier nur anführen, dass ich durch Methylierung und Äthylierung desselben zu dem von ihnen durch Condensation von Trimethylensulfhydrat und Aceton und spätere Oxydation erhaltenen 2.2-Dimethyl-tetramethylen-1.3-disulfon,



vom Schmp. 245° (nach A. und W. 246°) gelangt bin und das 2.2-Diäthyl-tetramethylen-1.3-disulfon,



vom Schmp. 209° dargestellt habe.

(Bei diesem Process habe ich keine Spaltung des Tetramethylendisulfons und seiner Reactionsproducte durch Alkali beobachtet; auch blieb das Tetramethylendisulfon unter den von mir gewählten Bedingungen beim Behandeln mit wässrigen Alkalien allein, der Stuffer'schen Regel entsprechend, beständig.)

Es sei erwähnt, dass es nicht gelang, die bei der Alkylierung auftretenden Alkalimetallverbindungen in reinem und festem Zustande zu gewinnen.

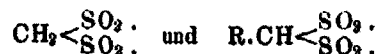
Im weiteren Verlaufe der Arbeit wurde die Reactionsfähigkeit der charakteristischen (Methin- und) Methen-Gruppe verschiedener Disulfone gegen salpetrige Säure und Diazobenzolhydrat untersucht, da bereits vorliegende Versuche über deren Einwirkung auf Malonsäure, Acetessigeste und analoge Verbindungen die Bildung von Isodinitroverbindungen und Hydrazonen erwarten liessen. Sämmtliche, unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführte Versuche stellten jedoch fest, dass sich der Complex



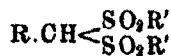
der salpetrigen Säure und dem Diazobenzolhydrat gegenüber indifferent verhält.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1381.

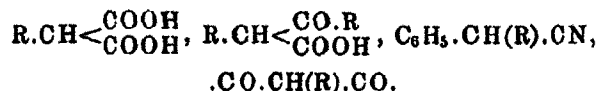
Es wurde ferner in verschiedenen Disulfonen das Verhalten der Reste



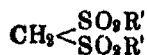
den Aldehyden gegenüber geprüft. Das Ergebniss der nach verschiedenen Richtungen hin untersuchten Condensationsvorgänge ist, dass die Methin-Gruppe des Complexes



den Aldehyden gegenüber ebenso indifferent ist wie in den Gruppierungen



u. A., und dass in Disulfonen der Zusammensetzung



die Methen-Gruppe geringere Reactionsfähigkeit besitzt als die Methen-Gruppe der Verbindungen, deren Monosubstitutionsproducte in den vorher gehenden Zeilen in Formeln skizzirt sind.

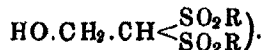
Versuche, die mit Acetaldehyd und Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd, Chloral etc. ausgeführt wurden, stellten fest, dass die Methylensulfonate trotz der verschiedensten Druck-, Temperatur- und Concentrations-Bedingungen und trotz Anwendung mannigfacher Condensationsmittel keine Condensationsproducte ergeben.

Eine Ausnahme macht der Formaldehyd, dessen Condensationsreactionen zu einer neuen Klasse von Körpern, den Tetrasulfonen, führen.

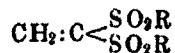
Die Condensation mit Formaldehyd konnte nach der Gleichung:



zu ungesättigten Verbindungen führen, indem 1 Mol. Formaldehyd mit einem Mol. Methylendisulfon unter Austritt eines Moleküls Wassers reagirte (event. unter Bildung von Zwischenproducten der Constitution



Ein derartiger Verlauf der Reaction wurde jedoch nicht beobachtet. Die Condensation verläuft vielmehr stets zwischen einem Molekül Formaldehyd und zwei Molekülen Methylendisulfon unter Austritt eines Moleküls Wassers; indem das hypothetische Zwischenproduct

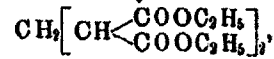


ein zweites Molekül Methylendisulfon anlagert, entstehen Tetrasulfone, denen ihrem Verhalten nach die Constitution

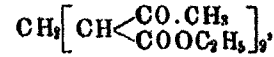


zukommt.

Die Disulfone, $\text{CH}_2 < \begin{array}{c} \text{SO}_2\text{R} \\ \text{SO}_2\text{R} \end{array}$, verhalten sich demnach in mancher Beziehung wie der Malonsäureester und Acetessigester, aus denen Knoevenagel mittels Formaldehyd den



Methylendimalonsäureester ¹⁾ und



Methylendiacetessigester ²⁾ darstellte.

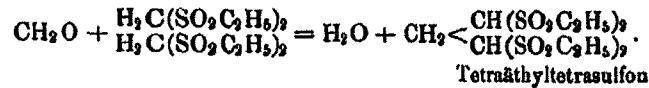
Einwirkung von Formaldehyd auf Methylendiäthylsulfon.

Kocht man eine alkoholische Lösung von Methylendiäthylsulfon unter Zusatz der auf 1 Molekül berechneten Menge 40-procentigen Formaldehyds längere Zeit am Rückflusskühler, so scheidet sich allmählich ein in Alkohol schwer löslicher Körper vom Schmp. 154° ab. Bedeutend schneller gelangt man unter Anwendung eines der von Knoevenagel angegebenen Condensationsmittel, wie Piperidin, Diäthylamin und anderer secundärer Basen, zum Ziel. Man löst zu diesem Zweck 2 g Methylensulfonal in einem kleinen, mit Rückflusskühler versehenen Kälbchen in 2 ccm Alkohol und giebt 0.5 ccm 40-procentiger Formaldehyd-Lösung zu. Beim Zusatz eines kleinen Tropfen Piperidins oder Diäthylamins zu der siedenden Lösung beginnt sofort die Ausscheidung des oben erwähnten Körpers in farblosen Krystallen.

0.1339 g Sbst.: 0.1564 g CO₂, 0.0686 g H₂O. — 0.1470 g Sbst.: 0.1716 g CO₂, 0.0787 g H₂O. — 0.1484 g Sbst.: 0.3192 g BaSO₄.

C₁₁H₂₄S₄O₈. Ber. C 32.03, H 5.82, S 31.07.
Gef. „ 31.86, 31.77, „ 5.73, 5.96, „ 30.60.

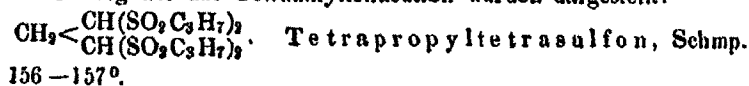
Die Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann's Siedemethode ergab das Molekulargewicht 462 statt 412. (Der Fehler liegt in der Anwendung zu geringer Mengen.) Aus diesen Zahlen ist zu schliessen, dass sich 1 Mol. Formaldehyd mit 2 Mol. Methylensulfonal condensirt hat, wie es durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird:



¹⁾ Diese Berichte 27, 2346.

²⁾ Diese Berichte 26, 1087.

Analog wie das Tetraäthyltetrasulfon wurden dargestellt:



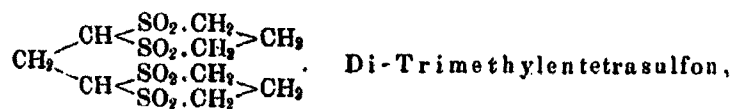
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{S}_4\text{O}_8$. Ber. C 38.46, H 6.84, S 27.35.
Gef. » 38.25, » 6.66, » 27.72.



Schmp. 129.5° .

$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{S}_4\text{O}_8$. Ber. S 27.35. Gef. S 27.92.

Molekulargewichtsbestimmung. Ber. M 468. Gef. M 462.



Schmp. über 300° .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{S}_4\text{O}_8$. Ber. C 28.43, H 4.20, S 33.68.
Gef. » 28.85, » 3.87, » 34.2.

Eigenartig verlief die Condensation von Formaldehyd mit Trimethylendisulfon, $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{SO}_2\text{CH}_2 \\ \text{SO}_2\text{CH}_2 \end{array}$.

Bei Anwendung von Diäthylamin als Condensationsmittel trat Spaltung des Trimethylendisulfons zu Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure, $\text{CH}_3(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{H}$, ein. Es wurde deshalb folgender Condensationsversuch unternommen: 1 g Trimethylendisulfon wurde in 25 ccm Wasser gelöst und die Lösung nach Zugabe von 2 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Beim Eindampfen schied sich ein Körper aus, der nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 238° unter lebhafter Gasentwicklung schmolz.

0.1520 g Sbst.: 0.3015 g BaSO_4 . — 0.1506 g Sbst.: 0.1405 g CO_2 , 0.0617 g H_2O .

Ber. S 27.79, C 26.09, H 4.35.
Gef. » 27.27, » 25.98, » 4.48.

Diese Werthe stimmen auf einen Körper $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{SO}_2\text{CH}_2 \\ \text{SO}_2\text{CH}_2 \end{array} + 2\text{CH}_2\text{O}$.

Da dieses Ergebniss vollkommen ausserhalb der übrigen Resultate steht, bedarf dieser Condensationsvorgang noch eines weiteren Studiums.

Verhalten der Tetrasulfone.

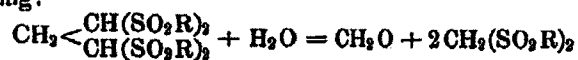
Die Tetrasulfone sind in Wasser sehr schwer lösliche, farb- und geruchlose, schön krystallisirende Verbindungen. Concentrirte Schwe-

Schwefelsäure löst sie in der Kälte farblos auf; beim längeren Kochen tritt Gelb- und Braun-Färbung auf unter Entwicklung von schwefliger Säure. Aus der farblos bleibenden, kalten Lösung erhält man bei dem Verdünnen mit Wasser wieder die unveränderte Substanz; von Salpetersäure werden sie erst bei dem Erwärmen angegriffen; um vollständige Oxydation zu Schwefelsäure zu erzielen, muss die Substanz oft mehrere Tage mit rauchender Salpetersäure im Rohr eingeschlossen werden.

Für die oben angegebene Constitution spricht ausser den Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ihr Verhalten Halogenen und Halogenalkylen gegenüber. Dass die Tetrasulfone 2 Wasserstoffatome besitzen, deren jedes durch zwei Sulfongruppen beeinflusst ist, geht daraus hervor, dass es gelingt, zwei Atome Brom einzuführen, und dass diese Bromderivate wie die Bromverbindungen der Disulfone durch verdünnte Alkalien in die Grundsubstanzen zurückgeführt werden. So giebt z. B. das Dibromtetraäthyltetrasulfon,

$\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{CBr}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{CBr}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right\rangle$, vom Schmp. 176°, das Tetraäthyltetrasulfon zurück.

Ein eigenartiges Verhalten zeigen die Tetrasulfone gegen Alkalien und Alkylhaloide bei Gegenwart von Alkalien. Löst man ein Tetrasulfon in verdünnter (5-procentiger) Natronlauge in der Wärme auf, so scheidet es sich beim Erkalten unverändert aus, erwärmt man ein Tetrasulfon mit überschüssiger 15-procentiger Natronlauge bei gewöhnlichem Druck, so löst es sich auf und bleibt auch beim Erkalten in Lösung. Leitet man bis zur Neutralisation Kohlensäure ein und dampft dann auf dem Wasserbade ein, so kann man durch geeignete Lösungsmittel das unveränderte Tetrasulfon aus dem Rückstande gewinnen. Erwärmt man dagegen ein Tetrasulfon mit überschüssiger 15–20-procentiger Natronlauge mit oder ohne Alkohol im Rohr mehrere Stunden auf 100°, so geht eine Spaltung im Sinne der Gleichung:



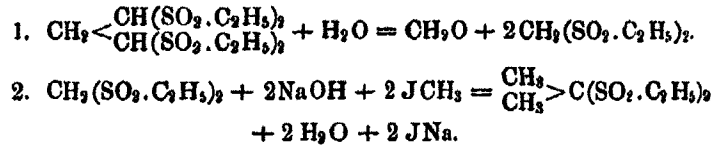
vor sich.

Dem wie oben behandelten Rückstande kann jetzt das zu Grunde liegende Disulfon entzogen werden. Ueber den Verbleib des Formaldehyds konnte nichts Sicheres ermittelt werden, da weder Formaldehyd noch Ameisensäure nachgewiesen wurden. Der Versuch ist mit grösseren Mengen zu wiederholen.

Einwirkung von Alkylhaloïden und Alkalien auf Tetrasulfone.

Bei den Versuchen, die Tetrasulfone zu alkyliren, wurden beim Behandeln mit Alkalien und Alkylhaloïden anstatt der erwarteten Di-

alkyltetrasulfone die Dialkyldisulfone gebildet. So entstand z. B. bei der Methylierung des Tetraäthyltetrasulfons, $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CH}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{CH}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$, das Diäthylsulfondimethylmethan (Sulfonal), $(\text{CH}_3)_2\text{C} < \begin{matrix} \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$. Diese Bildung erklärt sich durch die Annahme, dass die Alkalien die oben erwähnte Spaltung in die Disulfone und Aldehyd vornehmen. Die Disulfone werden dann durch die Alkylhaloide in die Dialkyldisulfone übergeführt.



Die Versuche der Substitution, Alkylierung und Condensation, über die ich im Vorhergehenden berichten konnte, haben vom rein chemischen Standpunkte aus ein Bild der Beweglichkeit der Wasserstoffatome in den Verbindungen mit den Complexen $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{matrix}$ und $\text{CHR} < \begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{matrix}$ (R-Alkyl oder Phenyl) gegeben. Sie lassen erkennen,

dass diese Wasserstoffatome eine bei weitem geringere Reaktionsfähigkeit besitzen als die entsprechenden in den Verbindungen wie Acetessigester, Malonsäureester, Cyanessigester, Desoxybenzoin u. a.

Die Substitution und der Ersatz durch Alkylgruppen gelingt zwar in den meisten Reactionsfällen ebenso leicht wie bei den erwähnten Körpern — ja, es lassen sich sogar im Gegensatz zum Benzylcyanid, Desoxybenzoin und den 1.3-Diketonen stets beide Wasserstoffatome ersetzen, aber gegen eine Combination mit salpêtriger Säure, Diazobenzolhydrat und Aldehyden (eine Ausnahme macht der Formaldehyd) verhalten sich die Disulfone der erwähnten Constitution völlig indifferent.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass die Sulfongruppen die sie verbindenden Methylen- oder Methin-Gruppen nicht so zu beeinflussen vermögen, wie es z. B. die Carbonyl-, Carboxyl- und Cyan-Gruppen thun. Die Wasserstoffatome müssen demnach, wie man zu sagen pflegt, weniger acidificirt sein.

Es war daher interessant zu erforschen, in wie weit diese Verbindungen, denen man auf Grund der Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome säureähnlichen Charakter zuschreibt, sich bei physikalisch-chemischen Untersuchungen als Säuren erweisen.

Das grosse Gebiet von Körpern, die in Folge direct oder durch Sauerstoff, Stickstoff etc. an Kohlenstoff gebundener Wasserstoffatome

wie Säuren reagieren, ist nur selten Gegenstand derartiger Untersuchungen gewesen ¹⁾).

Walden ²⁾ findet, dass Acetessigester und Aethylacetessigester in Folge geringer Leitfähigkeit als schwache Säuren anzusprechen sind. Nef ³⁾ erwähnt, dass der Acetessigester ein Elektrolyt, mithin eine Säure ist, während der Malonsäureester ein Nichtelektrolyt und folglich nicht eine Säure ist.*

Zur Feststellung der Acidität der Disulfone untersuchte ich die Verbindungen $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \end{matrix}$ und $\text{CH}(\text{CH}_3) \begin{matrix} \text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \end{matrix}$ (Methyldiäthylsulfon und dessen Monomethylverbindung) auf ihre Leitfähigkeit. Vorversuche ergaben eine so geringe Leitfähigkeit, dass bei einer $\frac{1}{100}$ n-Lösung eine Dissociation von $\frac{1}{10}$ pCt. anzunehmen ist; deshalb sah ich von der Ausführung genauer Bestimmungen ab.

Es lag der Gedanke nahe, einen Körper zu untersuchen, der ausser den beiden Sulfongruppen neben einem Wasserstoffatom anstatt der indifferenten Alkylgruppe einen organischen Rest negativen Charakters hat. Nun gelingt es aber nicht, in die $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{matrix}$ -Gruppe nur einen Rest wie $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{CO}$. oder $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$. einzuführen, da alle Versuche zur Bildung von Disubstitutionsproducten führten.

Die einzige, in Betracht kommende Verbindung ist das aus Diäthylsulfondibrommethan, $\text{CBr}_2(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5)_2$, nach Fromm zu gewinnende Diäthylsulfonmonophenylsulfonmethan, $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5)_2$.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit führte zu der interessanten Thatsache, dass in diesem Sulfon eine sehr starke einbasische Säure vorliegt.

Die Untersuchung über die Beweglichkeit der Wasserstoffatome in den Di-, Tri- und Tetra-Sulfonen wird fortgesetzt.

¹⁾ Die Arbeiten von Hantzsch über Cyanoform, Nitroform etc. erschienen nach dem im Juli 1898 erfolgten Abschluss der Arbeit.

²⁾ Diese Berichte 24, 2030.

³⁾ Ann. d. Chem. 270, 334.

184. W. Marckwald: Ueber die Farbe der Pikrinsäure und ihrer Lösungen.

(Aus dem II. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin; vorgetragen in der Sitzung vom 26. März.)

Pikrinsäure erscheint in der Regel mehr oder weniger intensiv gelb gefärbt. Es ist aber bekannt, dass die Verbindung durch Umkrystallisiren aus starker Salzsäure nahezu farblos erhalten werden kann. Wird eine so umkrystallisirte Pikrinsäure abgesogen und zur Entfernung der Salzsäure mit Wasser ausgewaschen, so färbt sie sich wieder gelb. Auch die Mutterlauge, welche nur schwach gelb gefärbt ist, nimmt beim Verdünnen mit Wasser eine viel intensivere Färbung an. Wird reine, gelbe Pikrinsäure sehr sorgsam im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, so beobachtet man, wie die Färbung mehr und mehr abnimmt, ohne indessen völlig zu verschwinden.

Alle diese Erscheinungen vermag die Theorie der elektrolytischen Dissociation ausreichend zu erklären¹⁾, wenn man annimmt, dass die Pikrinsäure an sich zwar farblos oder nahezu farblos ist, dass aber die Ionen $C_6H_2(NO_2)_3O$ gelb gefärbt sind. Als starke Säure ist die Pikrinsäure in wässriger Lösung weitgehend elektrolytisch dissociirt. Durch Einführung von Salzsäure oder einer ähnlich starken Säure in die Lösung werden die $C_6H_2(NO_2)_3O$ -Ionen verdrängt und demgemäss tritt die Gelbfärbung der Lösung zurück. Feuchte Pikrinsäure zeigt die Färbung der Ionen, ebenso selbstverständlich auch geschmolzene Säure, weshalb auch farblose Säure stets eine intensiv gelbe Schmelze giebt.

Diese Verhältnisse lassen sich nun besonders gut durch folgenden, für Vorlesungszwecke geeigneten Versuch demonstrieren. Wenn man die gelbe Pikrinsäure des Handels mit Ligroin schüttelt, so erhält man in diesem nicht dissociirenden Lösungsmittel eine farblose Lösung, welche allerdings nur wenig Pikrinsäure enthält. Giesst man diese Lösung ab und schüttelt sie in einem Cylinder mit dem mehrfachen Volumen Wasser durch, so färbt sich das Wasser sehr intensiv gelb.

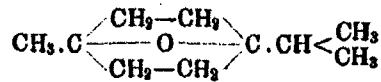
Es ist auch leicht, sich mit Hilfe des Ligroins nahezu farblose Pikrinsäure zu beschaffen. Aus heiss gesättigter Ligroinlösung kommt die Pikrinsäure beim Erkalten fast weiss heraus.

¹⁾ Vgl. z. B. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 1, 798.

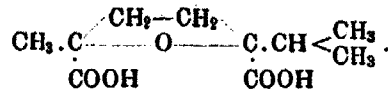
185. Hans Rupe: Ueber Cineolsäure.

(Eingegangen am 11. April.)

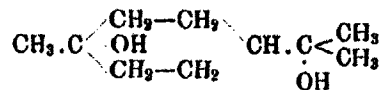
Zu den interessantesten Entdeckungen auf dem Gebiete der Terpenchemie gehört unstreitig diejenige des Cineols und der Cineolsäure, die wir Wallach und seinen Mitarbeitern verdanken; stehen diese Verbindungen doch gewissermaßen im Mittelpunkt der Terpenreihe. Dem Cineol wurde von seinem Entdecker anfänglich die Formel



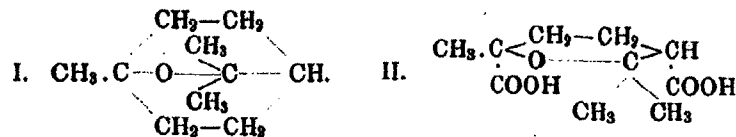
zuertheilt und der daraus durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehenden Cineolsäure die Formel:



Nachdem jedoch in Bezug auf die Constitution des Terpins, des Terpeneols u. s. w., zu welchen Körpern das Cineol in allernächster genealogischer Beziehung steht, festgestellt war, dass dieselben ein Hydroxyl in der Isopropylgruppe besitzen, änderte Wallach¹⁾ auch die Cineolformel in diesem Sinne um. Terpin:



liefert Cineol (I),



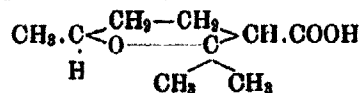
Der Cineolsäure käme dann die Formel II zu. Obwohl nun an der Richtigkeit dieser Formeln nie gezweifelt werden konnte, so stand doch der directe experimentelle Beweis dafür noch aus; mehr Interesse schien aber noch das Studium des Verhaltens jenes Sauerstoffatoms zu bieten, das einen integrierenden Theil des Cineols, sowie der Cineolsäure bildet²⁾.

Zunächst möchte ich hier den ersten Theil der Untersuchung, welcher die Einwirkung von Wasser bei höherer Temperatur auf Cineolsäure betrifft, mittheilen. Wird Cineolsäure mit Wasser auf

¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 291, 350.

²⁾ Hr. Geheimrath Prof. Wallach hat mir in liebenswürdigster Weise dieses Gebiet zur Bearbeitung überlassen.

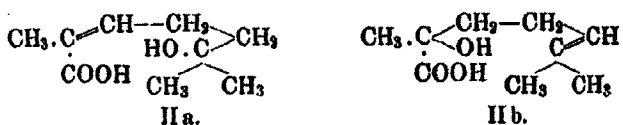
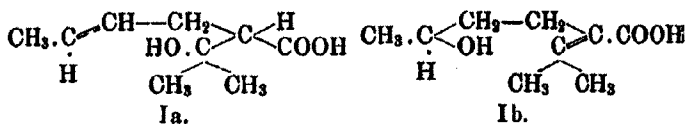
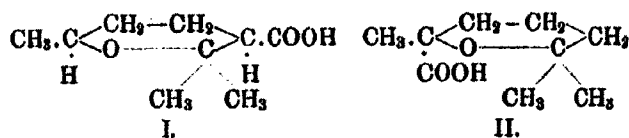
etwa 160° erhitzt, so entsteht ein Gemenge von Säuren, die man in einen in Aether leicht und in Aether schwer löslichen Theil sondern kann. Aus dem in Aether leicht löslichen Antheil konnten, neben anderen, in sehr kleiner Menge vorkommenden und noch nicht genauer untersuchten Substanzen, hauptsächlich zwei Säuren isolirt werden; beide besitzen die Zusammensetzung C₉H₁₆O₃. Die erste, die sich durch besonders schönes Krystallisiren auszeichnet, ist äusserst beständig gegen Permanganat; da sie ferner weder mit Brom noch mit Semicarbazid, Phenylhydrazin u. s. w. reagirt, so ist wohl anzunehmen, dass sie den ursprünglichen Cineolring noch intact besitzt, also eine Cineolsäure weniger ein Carboxyl vorstellt. Es dürfte ihr die Formel



zukommen, und ich möchte vorschlagen, sie »Cinensäure« zu nennen.

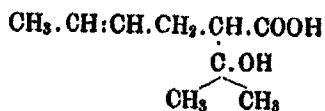
Die zweite, ebenfalls einbasische Säure, hat ganz andere Eigenschaften. Sie entfärbt Permanganat sofort, addirt 1 Molekül Brom und muss daher eine Aethylenbindung enthalten; das dritte Sauerstoffatom wird also, da der Körper Ketoreactionen nicht zeigt, in Form einer Hydroxylgruppe vorhanden sein. Die Säure besitzt demnach den Cineolring nicht mehr, sondern ist schon eine Verbindung mit offener Kette.

Bei der Bestimmung der Constitution dieser Oxysäure ist zu berücksichtigen, dass die Abspaltung der einen Carboxylgruppe, die der Sprengung des Ringes vorausgeht, sowohl nach Formel I als nach II erfolgen kann, sodass sich schliesslich für die Oxysäure die 4 Formelbilder I a, b, II a, b ergeben:

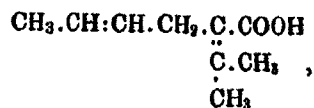


Nun ist aber diese Verbindung zweifellos eine β-Oxysäure, denn sie verliert beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck 1 Mok.

Wasser und geht in eine zweifach ungesättigte Säure über. Sie muss also die Constitution Ia besitzen; alle anderen Säuren sind entweder δ - oder α -Oxysäuren, welche durch Wasserabspaltung die entsprechenden Lactone liefern würden, oder es sind α -Oxysäuren, die überhaupt nicht in diesem Sinne reagiren könnten. Man kann sich leicht davon überzeugen, dass auch die alte Cineolsäureformel (die erste Formel von Wallach) die Construction einer solchen β -Oxysäure nicht zulässt. Dieses Spaltungsproduct der Cineolsäure besitzt also die Formel:



einer Methoäthylol-5-hexen-2-säure-6, und die daraus entstehende, zweifach ungesättigte Säure ist als Methoäthen-5-hexen-2-säure-6,



aufzufassen.

Die β -Oxysäure verdankt ihre Entstehung einer weiteren Aufspaltung der Cinensäure, diese wird jedenfalls zunächst allein aus Cineolsäure gebildet, denn erhitzt man Cinensäure mit Wasser im Rohr auf 160°, so geht sie in jene Oxysäure über. Allerdings niemals vollständig, auch nicht nach 12-stündigem Erhitzen; die grösste Ausbeute daran betrug 42.5 pCt., daneben findet sich stets ein nicht unbeträchtlicher Theil von Cinensäure unverändert vor, auch wird die Oxysäure weiter zersetzt, unter Bildung von Spuren der Methoäthen-5-hexen-2-säure-6 und höher siedender, noch nicht untersuchter Producte. Aus der Constitution der β -Oxysäure ergibt sich demnach auch diejenige der Cinensäure.

Vergleicht man das Verhalten des einen typischen Sauerstoffatoms im Cineol und in der Cineolsäure, so ergeben sich sehr wesentliche Unterschiede. Cineolsäure wird nicht nur durch Wasser, sondern auch durch die Halogenwasserstoffsäuren und verdünnte Schwefelsäure aufgespalten, aber nur unter Druck und bei höherer Temperatur. Durch Eisessig-Bromwasserstoff in der Kälte oder beim Kochen mit Alkohol unter Einleiten von Salzsäure wird Cineolsäure durchaus nicht verändert (bei der zuletzt genannten Operation entsteht neben dem Diäthylester auch die noch nicht beschriebene Cineolestersäure), während Cineol unter solchen Umständen leicht, wie aus den Untersuchungen von Wallach¹⁾, Hell und Ritter²⁾,

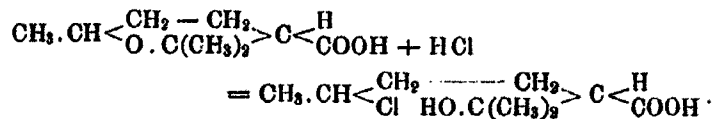
¹⁾ Wallach und Brass, Ann. d. Chem. 225, 291

²⁾ Hell und Ritter, diese Berichte 17, 1978.

A. v. Baeyer¹⁾ hervorgeht, in Dipentenhydrochlorid, bezw. Dipentenhydrobromid übergeht. Wird im Cineol das »Brückensauerstoffatom« eliminiert, so bleibt die cyclische Verbindung noch bestehen, es werden andere Derivate der Terpinreihe gebildet, in der Cineolsäure dagegen kann das Sauerstoffatom nur unter Verwandlung des Ringes in eine offene Kette entfernt werden.

Der Schluss, dass wir im Cineol in der Sauerstoffbindung eine grössere Spannung haben, als in der Cineolsäure, in welcher das Sauerstoffatom den in tectonischer Beziehung begünstigten Fünfring als sechstes Glied schliesst, ist wohl naheliegend, und man käme so zu einer Spannungsreihe, an deren einem Ende das Aethylenoxyd oder das vielleicht noch labilere Dihydronaphthylenoxyd von Bamberger und Lodter²⁾ sich befindet, am anderen aber die Cineolsäure, und in der Mitte der Reihe das Cineol.

Man muss aber hier in Betracht ziehen, dass die Cinensäure ihrerseits wieder sich von der Cineolsäure unterscheidet und in ihrem Verhalten mehr dem Cineol gleicht, sie steht gewissermaassen zwischen diesen beiden. Denn lässt man Cinensäure mit Eisessig-Bromwasserstoff 2 Tage stehen, so wird sie zum grössten Theile zu einem bei 97–98° schmelzenden Bromderivat³⁾ aufgespalten, während beim Kochen einer Lösung von Cinensäure in Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure etwa $\frac{3}{4}$ der Säure in das Chlorderivat einer aliphatischen Säure umgewandelt werden:



Deswegen dürfte die in diesem Sinne grosse Beständigkeit der Cineolsäure auch zum Theil in ihrer sehr symmetrischen Structur eine Erklärung finden, diese Symmetrie fehlt der Cinensäure.

Mit zehnpromcentiger Schwefelsäure einige Stunden bei 160–165° erhitzt, liefert Cineolsäure neben anderen Producten in ziemlich guter Ausbeute eine farblose, flüssige Verbindung, welche unter 9 mm Druck von 123–125° siedet. Eine, bis jetzt nur oberflächliche, Untersuchung derselben ergab, dass sie möglicherweise mit einer von Wallach und Gildemeister⁴⁾ in nur kleiner Menge bei der trocknen Destillation von Cineolsäure erhaltenen Substanz identisch

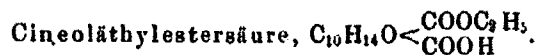
¹⁾ A. v. Baeyer, diese Berichte 26, 2863.

²⁾ Bamberger und Lodter, diese Berichte 24, 1887; 26, 1834.

³⁾ Diese Untersuchung, die noch nicht vollständig abgeschlossen ist, soll demnächst mitgetheilt werden.

⁴⁾ Wallach und Gildemeister, Ann. d. Chem. 246, 274; 258, 322; 271, 26.

ist (Wallach und Gilde meister: unter 11 mm Sdp. 135°), die in freiem Zustande das Anhydrid einer Säure $C_9H_{16}O_3$ vorstellt. Sie ist beständig gegen Permanganat und Brom. Eine Analyse des Silber-salzes ergab 38.4 pCt. Silber, berechnet 38.7 pCt. Silber.



Cineolsäure¹⁾ wird in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler unter gleichzeitigem Durchleiten von gasförmiger Salzsäure einige Zeit lang gekocht, dann wird die mit Eis gekühlte Lösung mit dem Gase gesättigt und über Nacht stehen gelassen. Man giesst nun auf Eis, nimmt in Aether auf und schüttelt den Aether mit eiskalter Soda-lösung durch. Säuert man diese Letztere an, so fällt ein Oel aus, welches sich beim Stehen oder beim Reiben mit einem Glasstab in Krystallnadeln verwandelt. Die Verbindung wird entweder aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, woraus sie sich in flachen, glänzenden Nadeln ausscheidet, oder besser aus höher siedendem Petroleumäther; man erhält dann feine, weisse, wollig verfilzte Nadelchen. Der Körper zeigt den Schmp. 99—100°.

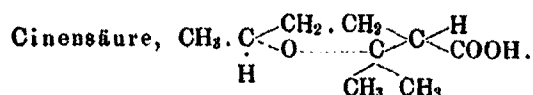
0.4367 g Sbst.: 0.2980 g CO_2 , 0.1022 g H_2O .

$C_{12}H_{20}O_5$. Ber. C 59.02, H 8.79.

Gef. » 59.44, » 8.49.

Die Estersäure geht leicht durch Kochen mit verdünnten Alkalien in Cineolsäure über.

Aus dem durch Schütteln mit Soda von dem sauren Ester befreiten Aether konnte der Cineolsäurediäthylester gewonnen werden, farbloses Oel, Sdp. 153° unter 13 mm Druck (Wallach und Gilde meister fanden 155° unter 11—12 mm).



Cineolsäure wird in Portionen von 20 g mit 200 g Wasser in einen durch ein Oelbad geheizten Pfungst'schen Autoklaven drei Stunden lang auf 160—165° erhitzt. Wenn nach dem Erkalten der starke Kohlensäure-Ueberdruck durch Oeffnen des Ventiles ausgeglichen ist, wird die Flüssigkeit, in der einige Oeltropfen sich befinden, abgehebert; mehrere solcher Lösungen, in denen sich beim Stehen Kryställchen von Cinensäure abscheiden, werden vereinigt und mit Aether gründlich extrahirt. Der Aether wird über geglühtem Natrium-

¹⁾ Die zu diesen Untersuchungen dienende Cineolsäure wurde in dankenswerthester Weise von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig für mich dargestellt.

sulfat getrocknet und abdestillirt. Aus dem zurückbleibenden, dicken, honiggelben Oele krystallisiren nach einiger Zeit derbe Krusten von Cineensäure aus; der gesammte Aetherrückstand wird in verdünntem Ammoniak aufgenommen und darauf zur Entfernung von nicht sauren Substanzen zweimal ausgeäthert¹⁾. Nach dem Verjagen des Aethers durch einen Luftstrom versetzt man die Flüssigkeit mit einer Lösung von Magnesiumchlorid und lässt 12 Stunden stehen. Von dem ausgefallten Magnesiumsalze der Methoäthylol-5-hexen-2-säure-6 wird scharf abgesogen, das Salz wird mehrere Male mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat wird sodann auf dem Wasserbade, nachdem man vorher genau neutralirt hat, eingeengt. Bedeckt sich die Lösung bald mit einer schuppigen Salzschrift, so lässt man erkalten und filtrirt, dieses Salz ist noch das Magnesiumsalz der Oxysäure. Bei fortgesetztem Concentriren scheidet sich dann cineensaures Salz ab, man säuert nun an und saugt nach einigen Stunden die krystallinisch ausgeschiedene Cineensäure ab. Im Filtrate befindet sich noch eine gewisse Menge davon, man extrahirt, nach dem Sättigen mit Kochsalz, mit Aether und fractionirt im luftverdünnten Raum.

Bei 12 mm Quecksilber ging bei einem solchen Versuche zuerst von 125—135° Cineensäure über, die in der Vorlage bald erstarrte, dann kam eine kleine Fraction von 137—145° in welcher die Methoäthen-5-hexen-2-säure-6 nachgewiesen werden konnte, bis 152° ging dann noch etwas dickflüssiges, gelbliches Oel über.

Cineensäure und die Oxysäure lassen sich auch durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raum trennen, indessen führt dies Verfahren nicht so rasch und so sicher zum Ziele wie das oben beschriebene.

Die rohe Cineensäure ist für manche Zwecke rein genug; völlig rein erhält man sie am besten durch Umkrystallisiren aus bei 70—90° siedendem Petroleumäther; sie scheidet sich dann in prachtvollen, glasklaren, flächenreichen Krystallen ab; der Schmelzpunkt liegt bei 83—84°. Die Ausbeute beträgt 30—35 pCt. vom Gewichte der angewandten Cineolsäure.

0.1800 g Sbst.: 0.4162 g CO₂, 0.1548 g H₂O. — 0.2053 g Sbst.: 0.4712 g CO₂, 0.1680 g H₂O.

C₉H₁₆O₃. Ber. C 62.79, H 9.10.

Gef. » 63.05, 62.69, » 9.55, 9.30.

Die Verbindung, welche leicht in den meisten organischen Solventien, ziemlich leicht in kochendem, wenig in kaltem Wasser sich

¹⁾ Der Aetherrückstand besteht aus einem gelblichen, nach Pfefferminze riechendem Oel, die bislang erhaltene kleine Menge genügte noch nicht zu einer Untersuchung.

löst, besitzt ein grosses Krystallisationsvermögen. Unter gewöhnlichem Drucke destillirt sie ohne Zersetzung bei etwa 245—247°, bei 14 mm siedet sie bei 127.5—129.5°. Sie ist mit Wasserdampf — allerdings nicht besonders leicht — flüchtig; erwärmt man einen Krystall auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade, so verdampft er nach kurzer Zeit vollständig.

Ich verdanke Hrn. Dr. Labhardt die elektrolytische Messung der Affinitätsgrösse der Cinensäure sowohl, als (zum Vergleiche) der Cineolsäure (ausgeführt im Laboratorium des Hrn. Professor Lorenz in Zürich).

		Cineolsäure.					
c:		$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{512}$	$\frac{1}{1024}$
λ bei 18°:		125.12	125.4	131.8	138.49	142.23	146.42
		$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 21.02.$					
		Cinensäure.					
c:		$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{512}$	$\frac{1}{1024}$
λ bei 18°:		52.16	54.40	57.6	58.88	60.41	62.46
		$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 70.03.$					

Silbersalz. Das in Wasser leicht lösliche, sehr lichtempfindliche Silbersalz der Cinensäure fällt beim Versetzen einer Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat in feinen, weissen Nadeln aus.

0.2318 g Sbst.: 0.0900 g Ag.

$C_9H_{15}O_3Ag$. Ber. Ag 38.71. Gef. Ag 38.82.

Calciumsalz. Die Cinensäure giebt ein in Wasser schwer lösliches, mikrokrySTALLINISCHES (aus einer ammoniakalischen Lösung mit Chlorcalcium gefällt) Calciumsalz; bei 150° verliert es 2 Mol. Wasser.

0.3864 g Sbst.: 0.0534 g CaO. — 0.1909 g Sbst.: 0.0261 g CaO. — 0.4028 g Sbst.: 0.0340 g H_2O .

$(C_9H_{15}O_3)_2Ca + 2H_2O$. Ber. Ca 10.00, H_2O 8.61.
Gef. » 9.87, 9.76, » 8.44.

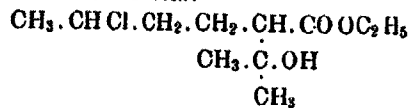
Cinensäure - Methylester. Wurde aus dem Silbersalz mit Jodmethyl dargestellt. Farblose, schwach campherartig riechende Flüssigkeit, unter 14 mm bei 86—89° siedend. Der Aethylester, bei der Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf Cinensäure entstehend (siehe unten), zeigt den Siedepunkt 111—113° bei 17 mm.

Cinensäure ist ungemein beständig (in Sodalösung) gegen Permanganat und wird auch beim Erwärmen damit nur schwierig angegriffen. Ein Tropfen Brom wird durch eine Chloroform-Lösung der Säure nicht entfärbt. Mit Semicarbazid reagirt sie, auch unter den verschiedensten Versuchsbedingungen, nicht, ebenso nicht mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin; auch Natriumamalgam ist ohne Einwirkung, desgleichen Kochen mit Alkalien oder mit einer 25-procentigen Phosphorsäure.

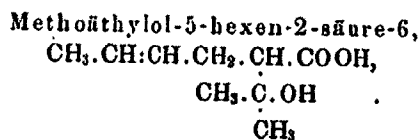
Wie schon erwähnt, geht Cinensäure durch Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160° theilweise in die Methoäthylol-5-hexen-2-säure-6 über, doch nur unvollständig, und da die so gewonnene Oxysäure schwierig zu reinigen ist, wegen der Bildung von allerlei Nebenproducten, so ist diese Methode keineswegs praktisch.

Bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf in Alkohol gelöste Cinensäure wird ein Theil derselben aufgespalten, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist, lässt man die Reaction sich ganz in der Kälte vollziehen, so besteht das Product aus $\frac{2}{3}$ einer gechlorten Verbindung und $\frac{1}{3}$ Cinensäureester; leitet man aber die Salzsäure ohne Kühlung ein, sodass der Alkohol sich zum Sieden erhitzt und kocht nach kurzer Zeit am Rückflusskühler, so ist das Verhältniss etwa $\frac{3}{4}$ zu $\frac{1}{4}$.

Eine Reindarstellung des chlorhaltigen Esters wird sehr erschwert durch den Umstand, dass er sehr leicht Salzsäure verliert. Das in Eis gegossene Reactionsproduct wurde in Aether aufgenommen, mit Eiswasser und Bicarbonat gewaschen und nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers destillirt. Bei 17 mm geht zuerst eine nur Spuren von Chlor enthaltende Fraction von 110–114° über, bei 131–136° destillirt der chlorhaltige Theil, wobei etwas Salzsäure abgespalten wird. Die erste Fraction ergab beim Verseifen mit Natronlauge fast reine Cinensäure; die höher siedende, die einen angenehmen, würzigen Geruch besass, dürfte der Ester der Chlor-2-Methoäthylol-5-hexansäure-6 sein:



Eine Chlorbestimmung ergab 12.4 pCt. Chlor, diese Formel verlangt 14.7 pCt. Chlor. Der Ester wurde mit verdünnter Natronlauge gekocht, bis Alles gelöst war, die Lösung wurde mit Salzsäure genau neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Vertreibung des Alkohols erwärmt. Auf Zusatz von Magnesiumchlorid fiel das Magnesiumsalz der β -Oxysäure aus, es wurde dann, wie unten angegeben, verarbeitet. Allerdings wird durch das Kochen mit Natronlauge der Ester nicht nur verseift bei gleichzeitiger Abspaltung von Salzsäure, sondern auch theilweise zu verschiedenen, öligen Säuren weiter zersetzt, doch ist dies Verfahren praktisch zur Gewinnung der β -Oxysäure brauchbar.



Das, wie oben angegeben, bei der Gewinnung der Cinensäure ausgefallte Magnesiumsalz wird nach sorgfältigem Auswaschen noch

feucht mit verdünnter Salzsäure zersetzt; es scheidet sich ein Oel aus, das in Aether aufgenommen wird. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird das zurückbleibende, gelbe Oel in einem Schälchen in den Vacuumexsiccator über Schwefelsäure gestellt; es erstarrt dann allmählich zu einem öldurchtränkten Krystallkuchen. Nachdem man denselben auf Thon gestrichen hat, lässt man die Substanz so lange in einer Ligroin-Atmosphäre stehen, bis sie sich in weisse, trockne, bei der Berührung mit der Hand nicht mehr schmelzende Krystallnadeln verwandelt hat. Die Ausbeute an diesem Rohproduct beträgt ungefähr 8 pCt. vom Gewichte der verbrauchten Cineolsäure.

Das vom Thon aufgesogene Oel wurde mit Aether extrahirt und unter vermindertem Druck fractionirt; es destillirte bei 12 mm ohne constanten Siedepunkt von 127—154°, doch konnte in einer Mittelfraction von 135—140° die unten beschriebene, zweifach ungesättigte Säure (vermittelst des Calciumsalzes) nachgewiesen werden.

Die weitere Reinigung der rohen Oxysäure ist immer mit beträchtlichen Verlusten verbunden. Man kann sie aus Wasser umkrystallisiren, obwohl sie darin leicht löslich ist, und erhält so feine, weisse, perlmutterglänzende Blättchen, welche auf dem Filter wie Fischschuppen aussehen, oder man lässt eine Lösung der Säure in einem Gemisch von höher und niedrig siedendem Ligroin langsam verdunsten; die Säure scheidet sich dann in weissen, verfilzten Nadeln, von schwachem Atlasglanz aus. Am zweckmässigsten ist es vielleicht, sie unter vermindertem Drucke zu destilliren; sie geht unter 10 mm bei 152—153° als ein nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Oel, allerdings nicht ganz ohne Zersetzung, über, doch wenn man die Masse dann, auf Thon gestrichen, in einer Ligroin-Atmosphäre stehen lässt, so zeigt sie bald den richtigen Schmelzpunkt von 59—60°.

I. 1.1524 g Sbst.: 0.3511 g CO₂, 0.1284 g H₂O. — II. 0.2041 g Sbst.: 0.4702 g CO₂, 0.1758 g H₂O.

C₉H₁₆O₃. Ber. C 62.79, H 9.30.

Gef. » 62.83, 62.82, » 9.86, 9.63.

(Sbst.: I. war aus Wasser umkrystallisirt, II. im Vacuum destillirt.)

Die Säure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem etwas weniger leicht löslich; ausgenommen in niedrig siedendem Petroläther, löst sie sich spielend leicht in allen organischen Lösungsmitteln.

Silbersalz. Ist in Wasser ziemlich leicht löslich, amorph.

0.1987 g Sbst.: 0.0768 g Ag.

C₉H₁₅O₃Ag. Ber. Ag 38.71. Gef. Ag 38.70.

Magnesiumsalz. Mikrokrystallinisch, in kaltem wie in heissem Wasser schwer löslich. Die beiden Moleküle Krystallwasser entweichen bei 110°.

0.2292 g Sbst. (trocken): 0.0258 g MgO. — 0.2515 g Sbst.: 0.0219 g H₂O.

(C₉H₁₅O₃)₂Mg. Ber. Mg 6.63. Gef. Mg 6.78.

(C₉H₁₅O₃)₂Mg + 2 H₂O. Ber. H₂O 8.95. Gef. H₂O 8.70.

Die Säure, in Soda gelöst, wird von Permanganat energisch oxydirt. Versetzt man eine Lösung derselben in Chloroform unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Brom-Chloroformlösung, so wird gerade ein Molekül Brom aufgenommen. Das Bromid ist ein dickes, zähes Oel, welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Methoäthen-5-hexen-2-säure-6,

$\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{COOH}.$

$\overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}_3$

CH_3

Die β -Oxysäure wird in kleinen Fractionirkölbchen in Portionen von 3–4 g ganz vorsichtig erhitzt. Zuerst destillirt Wasser mit etwas Oel ab, dann geht bei etwa 250° ein gelbes Oel über.

Das Destillat wird mit verdünnter Ammoniaklösung behandelt und zur Entfernung unlöslicher Verbindungen¹⁾ mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Vertreiben des Aethers durch einen Luftstrom versetzt man zur Ausfällung von mitgerissener Oxysäure mit Magnesiumchlorid, filtrirt nach 12 Stunden, säuert das Filtrat an und extrahirt mit Aether. Man erhält ein gelbes, stark und anhaftend nach Cedernholzöl riechendes Oel.

Die Destillation unter 10 mm lieferte eine bei 134–141° siedende Flüssigkeit. Da die Analyse derselben, sowie des Silbersalzes ungefähr 4 pCt. Kohlenstoff bzw. Silber zu wenig ergab, wurde die Säure durch Erwärmen mit Calciumcarbonat und Wasser (bei Wasserbadtemperatur) in das Calciumsalz verwandelt, filtrirt, angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verjagen des Aethers wurde unter 11 mm fractionirt; nach einem kleinen, von 125–135° übergehenden Vorlaufe destillirte die Hauptmenge bei 136–138°.

0.1377 g Sbst.: 0.3554 g CO_2 , 0.1133 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 70.13, H 9.09.

Gef. » 70.31, » 9.20.

¹⁾ Es wurden ca. 2 cem einer gelben, stark riechenden Flüssigkeit gewonnen. Durch Destillation konnte sie in einen kleineren, bei 172–176° siedenden und einen grösseren, höher siedenden Theil zerlegt werden. Die erste Fraction gab mit Semicarbazid das charakteristische Methylheptenon-Semicarbazon vom Schmp. 133–134°. Da offenbar etwas Cineolsäure der Aufspaltung durch Wasser entgangen war, das Magnesiumsalz der Cineolsäure aber nicht ganz leicht in Wasser löslich ist, so war jedenfalls dem Salze der β -Oxysäure etwas davon beigemischt; da ferner zur Destillation rohe Oxysäure zur Verwendung gelangte, so konnte die Cineolsäure hierbei Methylheptenon liefern. (Vergl. Wallach und Gildemeister, Ann. d. Chem. 246, 274; 258, 321; 271, 26.

Die Bestimmung der molekularen Refraction ergab:

d : 0.9816 bei 17°.

n_D : 7.480¹⁾.

Mol.-Refr.: 44.57.

Ber. für 2 $\frac{1}{2}$: 44.42.

Die Methoxyäthen-5-hexen-2-säure-6 ist eine wasserklare, farblose, etwas dickliche, fast geruchlose Flüssigkeit; an der Luft färbt sie sich bald gelb und verharzt schliesslich gänzlich.

Silbersalz. Weiss, amorph, sehr unbeständig.

0.1926 g Sbst.: 0.0796 g Ag. — 0.2206 g Sbst.: 0.0905 g Ag. — 0.1815 g Sbst.: 0.0748 g Ag.

$C_9H_{13}O_2Ag$. Ber. Ag 41.36. Gef. Ag 41.33, 41.04, 41.00.

Calciumsalz. Das Calciumsalz dieser Säure ist sehr charakteristisch: versetzt man eine ammoniakalische Lösung desselben mit Calciumchlorid, so scheiden sich, wenn man die Concentration richtig traf, bald Kryställchen aus, die, unter dem Mikroskop betrachtet, büschelförmig vereinigte Nadeln oder auch Sternchen vorstellen. Ueberlässt man eine Lösung des Salzes der freiwilligen Verdunstung, so erhält man es in Gebilden, die unter der Lupe wie Schneekristalle aussehen. Es scheint 1 Mol. Krystallwasser zu enthalten, doch konnte dies direct nicht nachgewiesen werden, da die Substanz sich beim Entweichen des Krystallwassers schon zersetzt.

1. 0.1845 g Sbst.: 0.0279 g CaO. — 2. 0.0174 g Sbst.: 0.0268 g CaO. (1. war vermittelt Kochen mit $CaCO_3$, 2. durch Ausfällen dargestellt.)

$(C_9H_{13}O_2)_2Ca \cdot H_2O$. Ber. Ca 10.99. Gef. Ca 10.81, 11.07.

Das Ca-Salz ist in kaltem Wasser leichter als in heissem löslich.

Die Säure löst sich in kalter Soda- oder Bicarbonat-Lösung vollständig klar auf, hat also nicht die Eigenschaften eines Lactons. Versetzt man sie in Chloroformlösung unter Eiskühlung vorsichtig mit ebenfalls in Chloroform gelöstem Brom, so werden nur etwa $\frac{2}{3}$ der berechneten Brommenge entfärbt, der Rest dagegen auch nach längerem Stehen nicht, dabei entwickelt sich reichlich Bromwasserstoff. Lässt man das Chloroform verdunsten, so zeigt es sich, dass das zurückbleibende Oel nur zum kleineren Theile in Soda löslich ist²⁾.

¹⁾ Ich verdanke die Bestimmung der Refraction Hrn. cand. chem. M. Silberberg.

²⁾ Bei dieser Gelegenheit untersuchte ich auch das Verhalten eines höheren Homologen dieser Säure, der Geraniumsäure, gegen Brom, da ich in der Literatur darüber nichts finden konnte. In der That beobachtet man hier genau dasselbe; zwar wird etwas mehr Brom aufgenommen, $\frac{3}{4}$ der berechneten Menge, aber es entweicht viel Bromwasserstoff und das Reactionsproduct ist in Soda grösstentheils unlöslich. Aehnliches ist übrigens von vielen

Hrn. cand. chem. Max Ronus, der mich bei einem Theile dieser Arbeit mit Geschick unterstützte, spreche ich meinen besten Dank aus.

Basel. Laboratorium für organische Chemie (Prof. Nietzki).

186. Heinrich Goldschmidt und Lazar Oslan:
Zur Kenntniss des Acetessigesters.

[II. Mittheilung¹⁾.]

(Eingegangen am 9. April.)

Die Messung der Verseifungsgeschwindigkeit des Acetessigesters bei der Verseifung durch Natron hat, wie in der ersten Mittheilung gezeigt wurde, ergeben, dass der Ester eine relativ starke Säure sein muss, dass bei der Verseifung nicht der Natracetessigester, sondern der durch Hydrolyse daraus in Freiheit gesetzte Acetessigester angegriffen wird und dass das Verseifungsproduct, das acetessigsäure Natrium, keinen sauren Charakter besitzt. Wir haben damals auch durch Messung der Leitfähigkeit die Affinitätsgrösse des Acetessigesters zu bestimmen gesucht und dieselbe zu 0.63×10^{-7} gefunden. Dieser letztere Werth ist, wie in Folgendem gezeigt werden wird, unrichtig.

Zunächst hat es sich ergeben, dass Acetessigester, der nicht nur durch mehrfache Fractionirung im Vacuum, sondern vorher nach dem Vorschlag von Elion²⁾ durch die Bisulfitverbindung gereinigt war, eine beträchtlich kleinere Leitfähigkeit in wässriger Lösung aufwies. Zahlreiche Messungen, die mit Präparaten von verschiedenen Darstellungen ausgeführt wurden, geben Leitfähigkeiten, aus denen sich in recht guter Uebereinstimmung die Affinitätsgrösse 0.4×10^{-8} berechnen liess. Die Vermuthung, dass hier vielleicht eine andere Modification des Esters vorliegen könnte, erwies sich als unzutreffend. Wir haben, um einen etwaigen Unterschied der beiden Präparate nachzuweisen, ihre Vertheilung zwischen Wasser und Benzol untersucht. Die Analyse der beiden Schichten erfolgte in der Weise, dass die herauspipettirten Proben mit einer abgemessenen Menge von $\frac{1}{10}$ -

ungesättigten Säuren bekannt, und in einigen Fällen sind diese Bromirungsproducte genau untersucht worden (gebromte Anhydride, Lactone usw.). — Vermittelst der Bestimmung der molekularen Refraction wird die Zahl der Doppelbindungen, wenigstens bei flüssigen Körpern, wohl am sichersten nachgewiesen.

¹⁾ I. Mittheilung: Diese Berichte 82, 3390.

²⁾ Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 3, 246.

Norm.-Barytlösung zusammengebracht wurden. Nach 24-stündigen Stehen der Mischung, nach welcher Zeit unseren Erfahrungen über die Verseifungsgeschwindigkeit des Esters zu Folge die Verseifung eine vollständige sein musste, wurde der überschüssige Baryt zurückeritrit. Aus der Menge des verschwundenen Baryts konnte der Gehalt an Acetessigestern in den Lösungen berechnet werden. Beide Präparate, sowohl das von der grösseren, wie das von der kleineren Leitfähigkeit, ergaben dieselbe Vertheilungsconstante. Als $\frac{1}{10}$ -normale wässrige Lösungen bei 25° mit dem gleichen Volumen Benzol ausgeschüttelt wurden, war die Vertheilungsconstante $\frac{C_B}{C_W}$ bei beiden Präparaten im Mittel 7.7. Bei Anwendung von $\frac{1}{10}$ -normalen Lösungen ergab sich der Werth 7.5 für beide Präparate. Der Unterschied in den Leitfähigkeiten rührt demnach nicht von einer Wesensverschiedenheit der Präparate her, sondern von einem verschiedenen Grad der Reinheit. Bei der geringen Leitfähigkeit kann schon eine minimale Verunreinigung einen erheblichen Unterschied hervorbringen. Aus den mitgetheilten Versuchen geht auch hervor, dass die Vertheilung des Acetessigesters zwischen Wasser und Benzol sich nur sehr wenig mit der Concentration ändert, der Ester sich also normal verhält.

Nachdem der Unterschied der Leitfähigkeiten auf die Anwesenheit einer Verunreinigung zurückgeführt war, schien es zweifelhaft, ob der von uns beobachtete kleinere Werth der Affinitätsgrösse, 0.4×10^{-8} , wirklich richtig sei. Bei derartigen schwachen Elektrolyten ist es ja nach den Versuchen von J. Walker¹⁾ kein Beweis für die Richtigkeit der Leitfähigkeitsbestimmungen, wenn man aus den Leitfähigkeiten eine Constante berechnen kann. Das von uns benutzte Wasser war auch nicht so rein, wie es nach Walker für derartige Versuche sein muss. In der That hat es sich gezeigt, dass auch die Zahl 0.4×10^{-8} viel zu hoch ist. Dies geht aus den weiter unten mitgetheilten Untersuchungen über die Verseifung des Acetessigesters durch schwächere Basen hervor. Diese Untersuchungen haben es aber ermöglicht, die wahre Affinitätsgrösse des Esters aufzufinden.

Theorie der Verseifung des Acetessigesters durch schwache Basen.

Die Concentration des Esters und der Base (z. B. Triäthylamin) sei a . Nach einer Anzahl Minuten t sei ein Bruchtheil von a , x , verseift. Die wahre Geschwindigkeitsconstante der Verseifung sei k . In der ersten Mittheilung wurde gezeigt, dass nur der freie Ester, ξ , mit der freien Base reagirt. Da wir es in unserem Fall mit einer schwachen Base zu thun haben, so müssen wir berücksichtigen, dass hier der wirksame Bestandtheil der Basen, die Hydroxylionen, eine

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 77, 5; Zeitschr. für physikal. Chem. 32, 137.

andere, und zwar kleinere Concentration besitzen muss, als die Base selbst. Ist die Concentration der Hydroxylionen, nachdem x Grammoleküle verseift sind, C_{OH} , so erhalten wir für die Geschwindigkeit der Verseifung die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \xi \cdot C_{OH} \quad \dots \quad (1)$$

Wir haben es hier mit einem Gleichgewicht zwischen einem starken Elektrolyten, dem Salz des Acetessigesters, dass wir als vollständig elektrolytisch dissociirt betrachten können, und drei schwachen Elektrolyten, Wasser, Base und Ester, zu thun. Kennt man die Gleichungen für die Dissociationsgleichgewichte der letzteren drei Körper, so lassen sich die Werthe für ξ und C_{OH} finden.

Ist K_W die Affinitätsgrösse des Wassers, multiplicirt mit 55.5, K_B die Affinitätsgrösse der schwachen Base und K_E diejenige des Acetessigesters, so lassen sich folgende Gleichungen aufstellen:

$$C_{OH} \times C_H = K_W \quad \dots \quad (2)$$

$$\frac{C_{OH} \times C_{B'}}{C_B} = K_B \quad \dots \quad (3)$$

$C_{B'}$ ist die Concentration der Basenionen (z. B. Triäthylammonium, $(C_2H_5)_3NH^+$), C_B die der nicht dissociirten Base.

$$\frac{C_H \times C_{E'}}{C_E} = K_E \quad \dots \quad (4)$$

$C_{E'}$ bedeutet die Concentration der Acetessigestationen, $CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5$, C_E die des nicht dissociirten Esters.

C_{OH} , die Concentration der Hydroxylionen setzt sich aus den von der Dissociation der Base und den von der Dissociation des Wassers herrührenden Ionen zusammen. Letztere können gegen Erstere vernachlässigt werden. C_H ist die Concentration der Wasserstoffionen. Diese entstammen dem Acetessigester und zu einem kleinen, zu vernachlässigenden Antheil dem Wasser. $C_{B'}$, die Concentration der Basenionen besteht aus folgenden Antheilen: dem elektrolytisch dissociirten Theil der freien Base (kann wegen der Anwesenheit gleichioniger Elektrolyte gegen die übrigen vernachlässigt werden), den Basenionen, die von dem nahezu völlig dissociirten Salz des Acetessigesters herrühren und deren Concentration durch $a - x - \xi$ gegeben ist; endlich aus den Basenionen, die das gleichfalls weitgehend dissociirte Verseifungsproduct, das Salz der Acetessigsäure, liefert. Die Concentration dieses Letzteren ist x , daher ist die Gesamtconcentration der Basenionen, $C_{B'}$, gleich $a - \xi$. Für C_B , die Concentration der nichtdissociirten Base, kann man, unter Vernachlässigung des kleinen dissociirten Antheils, die Gesamtconcentration der freien Base ξ einsetzen.

C_E , die Concentration der Acetessigestationen, ist, wenn man von dem durch die Dissociation des Esters gebildeten Antheil absieht,

durch die Concentration des Salzes des Esters mit der Base $a - x - \xi$, gegeben. Für C_E , die Concentration des nichtdissociirten Esters, kann man die Gesamtconcentration des freien Acetessigesters, ξ , einsetzen.

Werden diese Werthe in die obigen drei Gleichgewichtsgleichungen eingeführt, so erhält man für die Dissociationsgleichgewichte folgende Ausdrücke:

$$\frac{C_{OH} (a - \xi)}{\xi} = K_B \dots \dots \dots (3a)$$

$$\frac{C_H (a - x - \xi)}{\xi} = K_E \dots \dots \dots (4a)$$

$$C_{OH} \cdot \frac{K_w \cdot \xi}{a - x - \xi} = K_W \dots \dots \dots (2a)$$

Löst man die Gleichungen (3a) und (2a) nach C_{OH} auf und setzt die so erhaltenen Werthe für C_{OH} einander gleich, so gelangt man zu der Gleichung für das Gleichgewicht zwischen Acetessigestersalz, freiem Ester, freier Base und Wasser:

$$\frac{\xi^2}{(a - x - \xi)(a - \xi)} = \frac{K_W}{K_B \times K_E} = K \dots \dots \dots (5)$$

K ist die hydrolytische Constante für ein Salz des Esters mit einer schwachen Base. Ihr Werth wird je nach der angewandten Base ein anderer sein. Je stärker die Base, je grösser also K_B ist, um so kleiner wird K sein müssen.

Um das in der Gleichung (1) enthaltene Product $\xi \cdot C_{OH}$ zu finden, geht man von Gleichung (2a) aus, in der dasselbe gleichfalls vorkommt. Man erhält so

$$\xi \cdot C_{OH} = \frac{K_W}{K_E} (a - x - \xi)$$

$\frac{K_W}{K_E}$ ist aber die hydrolytische Constante des Natriacetessigesters, die in der ersten Mittheilung mit x bezeichnet wurde. Gleichung (1) erhält somit die Form

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x (a - x - \xi) \dots \dots \dots (6)$$

In diese Gleichung ist dann der Werth von ξ einzusetzen, den man aus (5) erhält, indem man nach ξ auflöst. Hier sind nun zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem K verschieden von 1 ist¹⁾ oder gleich 1 ist. Im ersten Fall bekommt man

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x \left\{ a - x - \frac{2aK - Kx - \sqrt{K^2 x^2 - 4Ka x + 4Ka^2}}{2(K-1)} \right\} \quad (7)$$

¹⁾ Die Differentialgleichung ist natürlich verschieden, je nachdem, ob K grösser oder kleiner als 1 ist. Die Gleichung (7) gilt für den Fall, dass $K > 1$. Die integrierte Gleichung ist für beide Fälle anwendbar. Dasselbe hat auch auf die Gleichungen (10) und (11) Bezug. C ist die Integrationsconstante.

Die Integration¹⁾ ergibt

$$k \cdot x \cdot t = \frac{Kx+z}{2(a-x)} - \ln(z - K \cdot x) - (K-1) \ln \left\{ \frac{K(2a-x)+z}{2(a-x)} \right\} - C \quad (8)$$

$$z = \sqrt{K^2 x^2 - 4Kax + 4Ka^2}$$

Im zweiten Fall, der, wie aus den weiter unten mitgetheilten Versuchen hervorgeht, bei der Verseifung mit Triäthylamin realisiert wird, hat die Differentialgleichung die Form

$$\frac{dx}{dt} = kx \frac{(a-x)^2}{2a-x} \quad (7a)$$

Die Integration giebt

$$kxt = \frac{x}{a-x} + \ln \frac{a}{a-x} \quad (8a)$$

Für den Fall, dass Ester und Base nicht in äquivalenten Mengen auf einander wirken, sondern von einem der beiden Körper ein Ueberschuss b vorhanden ist, werden die folgenden Gleichungen für das Gleichgewicht und die Reaktionsgeschwindigkeit erhalten:

$$\frac{\xi(\xi+b)}{(a-x-\xi)(a-\xi)} = \frac{K_w}{K_n \times K_E} = K \quad (9)$$

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x \left\{ a-x - \frac{b+K(2a-x) - \sqrt{b^2 + 2Kb(2a-x) + 4K(a^2 - ax) + K^2 x^2}}{2(K-1)} \right\} \quad (10)$$

Die Integration liefert folgenden Ausdruck:

$$kxt = \frac{Ka + (K-1)b}{b} \ln(y+b) - \frac{Ka+b}{b} \ln(y-b) - (K-1) \ln(y+2a+b) + C \quad (11)$$

$$y = -Kx + \sqrt{K^2 x^2 - 2Kx(2a+b) + 4Ka(a+b) + b^2}$$

Für den Fall, dass K gleich 1 ist, lautet die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = kx \frac{a^2 + ab - x(2a+b) + x^2}{2a+b-x} \quad (10a)$$

Dies giebt integriert:

$$kx = \frac{1}{t \cdot b} \left\{ (a+b) \ln \frac{a}{a-x} - a \ln \frac{a+b}{a+b-x} \right\} \quad (11a)$$

Will man die hier entwickelten Gleichungen zur Berechnung der Verseifungsgeschwindigkeit benutzen, so ist dazu die Kenntniss von K , der hydrolytischen Constante des Salzes des Acetessigesters mit der betreffenden Base, erforderlich.

Da K nach den obigen Darlegungen gleich $\frac{K_w}{K_n \times K_E}$ ist, so kann dieser Werth durch Einsetzen der Affinitätsgrößen in diesen Ausdruck gefunden werden. K_w und K_n sind bekannt, für K_E könnte man den aus der Leitfähigkeit berechneten Werth 0.4×10^{-8} einsetzen. Wenn man dies aber ausführt, erhält man für K Werthe, die die oben entwickelten Gleichungen nicht befriedigen. Daraus folgt, dass die Af-

¹⁾ Die Integration dieser Gleichung, sowie der Gleichung (10) hat mein Assistent, Hr. A. S. van Nierop ausgeführt, dem ich für seine Bemühung den besten Dank sage.

finitätsgrösse des Esters, wie sie sich aus der Leitfähigkeit berechnet, unrichtig und zwar viel zu hoch sein muss.

Nun bietet sich aber in den Verseifungsversuchen selbst ein Mittel, um K und damit auch K_E wenigstens angenähert zu finden. Wie oben gezeigt wurde, besteht die Beziehung

$$\frac{dx}{dt} = kx(a - x - \xi) \dots \dots \dots (6);$$

kx , das Product der Geschwindigkeitsconstante und der hydrolytischen Constante des Natracetessigesters ist aus den Versuchen über die Verseifung des Acetessigesters durch Natron, über die in der ersten Mittheilung berichtet wurde, bekannt. Wie daselbst auseinander gesetzt wurde, ist die Constante, die bei der Berechnung der Verseifungsgeschwindigkeit nach der Gleichung für Reactionen erster Ordnung erhalten wurde, nichts anderes, als eben kx . Der Mittelwerth, den wir damals gefunden haben, war 0.008. Da wir aber mit gemeinen Logarithmen gerechnet haben, ist diese Zahl noch durch 0.4343 zu dividiren. So erhält man für kx 0.0184.

Bei der Verseifung von Acetessigester (0.25-norm.) mit Triäthylamin (0.25-norm.) beobachteten wir nach 10 Minuten eine Abnahme der Concentration um 0.0231, in einer Minute wurden also 0.00231 Grammmoleküle verseift. Dieser Werth stellt uns angenähert die Anfangsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ vor. Da im Anfang x gleich Null ist, so erhalten wir durch Einsetzen dieser Zahlen in Gleichung (6)

$$0.00231 = 0.0184(0.25 - \xi).$$

Daraus findet man ξ , den hydrolysirten Antheil einer 0.25-norm. Lösung des Triäthylammonium-Acetessigesters zu 0.125. Setzt man diesen Werth in Gleichung (5) ein, so erhält man

$$\frac{0.125^2}{(0.25 - 0.125)^2} = 1 = K = \frac{K_w}{K_E \times K_B}.$$

Dieser Werth für K ist seiner Ableitung nach nur ein Annäherungswerth. Weder die für $\frac{dx}{dt}$ eingesetzte Zahl, noch die Zahl für kx ist völlig exact. Ueber die Richtigkeit oder Unrichtigkeit von K muss sich eine Entscheidung treffen lassen. Wenn die Versuche über die Verseifungsgeschwindigkeit mit Triäthylamin gute Constanten liefern, wenn diese Constanten bei Aenderungen der Concentrationsverhältnisse nicht wesentlich variiren, wenn endlich durch Einsetzen der hydrolytischen Constanten für die Salze anderer Basen, die sich aus dem Werth für Triäthylamin ableiten lassen, die Geschwindigkeitsgleichungen für die betreffenden Umsetzungen denselben Werth von kx ergeben, so ist der Werth $K = 1$ für Triäthylamin in weitgehender Annäherung richtig. Die Versuche, die im Folgenden mitgetheilt werden, haben nun gezeigt, dass alle diese Bedingungen erfüllt werden.

Der Werth $K = 1$ für Triäthylamin ist damit als angenähert richtig erwiesen. Wir können ihn sofort benutzen, um K_E , die Affinitätsgrösse des Acetessigesters, daraus zu berechnen. K_W ist 1.3×10^{-14} , K_B ist 6.4×10^{-4} . Daraus folgt

$$K_E = \frac{1.3 \times 10^{-14}}{6.4 \times 10^{-4}} = 2 \times 10^{-11}.$$

Dieser Werth gilt für 25° , bei welcher Temperatur alle unsere Versuche ausgeführt wurden. Die Affinitätsgrösse des Acetessigesters ist also nicht grösser, als die des Phenols, wie wir in der ersten Mittheilung irrthümlich annahmen, sondern kleiner. Für Phenol hat Walker kürzlich aus seinen Leitfähigkeitsbestimmungen die Affinitätsgrösse 1.3×10^{-10} gefunden. Wir haben übrigens schon vor dem Erscheinen von Walker's Arbeit aus den Versuchen von Shields über die Hydrolyse des Phenolkaliums die Affinitätsgrösse zu 1.4×10^{-10} berechnet. Die »Stärke« von Acetessigestern und von Phenol differirt nicht sehr bedeutend. Die Dissoziationsgrade von gleichnormalen Lösungen dieser zwei Stoffe verhalten sich angenähert wie $1 : 2\frac{1}{2}$.

Im Folgenden geben wir unsere bei 25° ausgeführten Verseifungsversuche, bei denen Triäthylamin, Trimethylamin, Diäthylamin, Piperidin und Ammoniak zur Verwendung kamen. Die Versuchsanordnung war die, dass Lösungen des Esters und der Base in der doppelten Concentration, als für den Versuch bestimmt war, hergestellt auf 25° , angewärmt und dann zusammengewaschen wurden. Nach bestimmten Intervallen wurden Proben herauspipettirt, die in ein abgemessenes Quantum $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure eingetragen wurden. Das Zurücktitriren erfolgte mit $\frac{1}{10}$ -norm. Ammoniak, als Indicator diente *p*-Nitrophenol. In den Tabellen sind unter $a - x$ die Concentrationen der Basen nach der Zeit t eingetragen. Wo ein Ueberschuss an Base über den Ester angewandt wurde, ist derselbe schon abgezogen.

Versuche mit Triäthylamin.

Tabelle 1. $K = 1.$

Normalität des Esters 0.25.
» der Base 0.25.

t in Minuten	a - x	kx
10	0.2269	0.0199
20	0.2009	0.0210
35	0.1863	0.0182
60	0.1538	0.0187
90	0.1278	0.0181
120	0.1075	0.0181
215	0.0693	0.0181
290	0.0561	0.0171

Mittel: 0.0185

Tabelle 2.

Normalität des Esters 0.125.
» der Base 0.125.

t in Minuten	a - x	kx
20	0.1095	0.0219
35	0.0899	0.0206
60	0.0723	0.0207
100	0.0592	0.0192
200	0.0340	0.0199
290	0.0258	0.0189

Mittel: 0.0202

Tabelle 3.
Normalität des Esters 0.125.
» der Base 0.250.

t in Minuten	a - x	kx
10	0.1099	0.0195
20	0.0987	0.0180
35	0.0888	0.0177
60	0.0642	0.0175
110	0.0371	0.0181
190	0.0185	0.0172
260	0.0084	0.0183

Mittel: 0.0181

Tabelle 4.
Normalität des Esters 0.250.
» der Base 0.125.

t in Minuten	a - x	kx
10	0.1100	0.0194
20	0.0970	0.0188
35	0.0829	0.0182
60	0.0643	0.0175
90	0.0478	0.0174
130	0.0319	0.0174
170	0.0224	0.0172
210	0.0144	0.0172

Mittel: 0.0179

Versuche mit Trimethylamin.

$$K = \frac{1.3 \times 10^{-14}}{7.4 \times 10^{-5} \times 2 \times 10^{-11}} = 8.78.$$

Tabelle 5.
Normalität des Esters 0.25.
» der Base 0.25.

t in Minuten	a - x	kx
20	0.2326	(0.0152)
50	0.2052	0.0201
95	0.1759	0.0195
190	0.1377	0.0205
260	0.1208	0.0206
335	0.1051	0.0214
1350	0.0447	0.0221

Mittel: 0.0207

Tabelle 6.
Normalität des Esters 0.125.
» der Base 0.125.

t in Minuten	a - x	kx
35	0.1100	0.0182
60	0.1023	(0.0154)
100	0.0894	0.0173
180	0.0731	0.0184
260	0.0625	0.0188
335	0.0573	0.0178

Mittel: 0.0181

Versuche mit Diäthylamin.

$$K = \frac{1.3 \times 10^{-14}}{1.26 \times 10^{-8} \times 2 \times 10^{-11}} = 0.5.$$

Tabelle 7.
Normalität des Esters 0.25.
» der Base 0.25.

t in Minuten	a - x	kx
10	0.2223	0.0173
25	0.1925	0.0187
40	0.1687	0.0179
50	0.1556	0.0178
80	0.1223	0.0176
110	0.0963	0.0181
140	0.0819	0.0174
190	0.0617	0.0175

Mittel: 0.0178

Tabelle 8.
Normalität des Esters 0.125.
» der Base 0.125.

t in Minuten	a - x	kx
10	0.1076	(0.0266)
25	0.0945	0.0201
46	0.0773	0.0195
50	0.0571	0.0195
125	0.0399	0.0201
165	0.0319	0.0188
200	0.0248	0.0181

Mittel: 0.0194

Versuche mit Piperidin.

$$K = \frac{1.3 \times 10^{-14}}{1.58 \times 10^{-8} \times 2 \times 10^{-11}} = 0.41.$$

Tabelle 9.

Normalität des Esters 0.25.
» der Base 0.25.

t in Minuten	a - x	kx
8	0.2253	0.0217
20	0.1980	0.0194
35	0.1707	0.0191
65	0.1309	0.0183
110	0.0895	0.0188
160	0.0657	0.0180
215	0.0485	0.0181

Mittel: 0.0191

Tabelle 10.

Normalität des Esters 0.125.
» der Base 0.125.

t in Minuten	a - x	kx
8	0.1127	0.0203
20	0.0991	0.0200
35	0.0849	0.0215
65	0.0638	0.0186
110	0.0440	0.0191
215	0.0228	0.0192
270	0.0174	0.0209

Mittel: 0.0199

Versuche mit Ammoniak.

$$K = \frac{1.3 \times 10^{-14}}{2.3 \times 10^{-8} \times 2 \times 10^{-11}} = 28.$$

Ammoniak bewirkt die Verseifung sehr langsam. Wir haben zwei Reihen mit verschiedenen Concentrationen ausgeführt. Bei der stärkeren Concentration zeigte sich, nachdem anfänglich normale Werthe erhalten wurden, im weiteren Verlauf der Reaction eine Abnahme der Constanten.

Da die betreffende Versuchsreihe noch nicht wiederholt werden konnte, lässt sich über die Ursache dieser Anomalie nichts Bestimmtes sagen. Vielleicht ist sie durch die Bildung von Aminocrotonsäureester bedingt.

Tabelle 11.

Normalität des Esters 0.25.
» der Base 0.25.

t in Minuten	a - x	kx
20	0.2859	0.0187
55	0.2179	0.0188
110	0.1977	0.0186
190	0.1837	(0.0158)
300	0.1700	(0.0189)

Mittel: 0.0187

Tabelle 12.

Normalität des Esters 0.0505.
» der Base 0.0505.

t in Minuten	a - x	kx
52	0.04775	0.0178
130	0.03858	0.0184
190	0.03575	0.0187
290	0.03245	0.0180

Mittel: 0.0181

Vergleicht man die für die Grösse kx unter den verschiedenen Versuchsbedingungen erhaltenen Werthe, so sieht man, dass dieselben nicht zu sehr von einander differiren. Die am meisten von einander

abweichenden Werthe sind 0.0178 (Tabelle 7) und 0.0207 (Tabelle 5). Das Mittel aus sämtlichen Reihen ist 0.0187, ein Werth, der von dem bei der Verseifung mit Natronlauge erhaltenen, 0.0184, fast gar nicht differirt. Die der Berechnung zu Grunde gelegte Affinitätsgrösse des Acetessigesters,

$$K_E = 2 \times 10^{-11},$$

erscheint demnach gerechtfertigt. Die hydrolytische Constante des Natracetessigesters κ ist dann, da $\kappa = \frac{K_W}{K_E}$ ist, gleich $\frac{1.8 \times 10^{-14}}{2 \times 10^{-11}}$, d. i. 0.65×10^{-2} .

Berechnet man mit Zuhilfenahme dieser Zahl, wie stark die Hydrolyse des Natracetessigesters unter den bei den Verseifungsversuchen der ersten Mittheilung gewählten Concentrationsverhältnissen ist, so findet man für die Concentration 0.25, dass 0.012 Grammoleküle gespalten sind. Bei der Concentration 0.125 ist der hydrolysirte Antheil 0.009. Wendet man bei einer 0.0625-norm. Lösung von Natracetessigester einen 0.0625-norm. Ueberschuss von Ester oder Natron an, so ist der hydrolysirte Antheil 0.0006-normal, bei einem doppelt so grossen Ueberschuss 0.0002-normal. Der Grad der Hydrolyse ist demnach immerhin noch klein genug, um die bei der Berechnung der Versuche, die in der ersten Mittheilung beschrieben sind, angebrachten Vernachlässigungen berechtigt erscheinen zu lassen. Dies zeigt sich auch deutlich, wenn man die Verseifungsgeschwindigkeit berechnet, ohne die Vernachlässigungen vorzunehmen. Da κ , die hydrolytische Constante des Natracetessigesters, jetzt bekannt ist, kann man die genaueren Formeln verwenden. Bekanntlich gilt hier die Beziehung

$$\frac{\xi^2}{a - x - \xi} = \kappa^2 \quad (1).$$

Da auch in diesem Fall die Gleichung (6) gilt:

$$\frac{dx}{dt} = kx(a - x - \xi),$$

so bekommt man durch Einsetzen des Werthes für ξ

$$\frac{dx}{dt} = kx \left(a - x + \frac{x}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{x^2 + 4x(a-x)} \right) \quad (12).$$

Durch Integration gelangt man zur Formel

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} k \kappa t = & - \ln \left\{ \sqrt{x^2 + 4x(a-x)} - x \right\} + \frac{x}{\sqrt{x^2 + 4x(a-x)} - x} \\ & + \ln \left\{ \sqrt{x^2 + 4xa - x} \right\} - \frac{x}{\sqrt{x^2 - 4xa - x}} \quad (13). \end{aligned}$$

¹⁾ In der ersten Mittheilung ist die Formel verdruckt. Man hat daselbst S. 3393 statt $\frac{a-x-\xi}{\xi^2}$ den obigen Ausdruck zu lesen.

Diese Gleichungen gelten für den Fall, dass Acetessigester und Natron in gleicher Normalität a in der Lösung vorhanden sind. Ist von einem der beiden Stoffe ein Ueberschuss b vorhanden, so erhält die Geschwindigkeitsgleichung die Form

$$\frac{dx}{dt} = kx \left\{ a - x + \frac{b+x}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{x^2 + b^2 + 2xb + 4x(a-x)} \right\} \quad (14).$$

Die Integration liefert die Gleichung

$$kxt = \frac{1}{b} \left\{ (b+x) \ln \frac{\sqrt{(b+x)^2 + 4xa - b - x}}{\sqrt{(b+x)^2 + 4x(a-x)} - b - x} + (b-x) \ln \frac{\sqrt{(b+x)^2 + 4xa + b - x}}{\sqrt{(b+x)^2 + 4x(a-x)} + b - x} \right\} \quad (15).$$

Wenn man in diese Gleichungen $x = 0.00065$ einsetzt, so ergeben sich für die Constanten kx aus den Verseifungsversuchen der ersten Mittheilung Zahlen, die nur wenig von einander differiren und keinerlei Gang nach einer Richtung zeigen. Hier seien nur die Mittelwerthe angegeben. Zum Vergleich sind die Zahlen, die sich mittels der vereinfachten Gleichung ergeben haben, beigelegt. Es sind dies die Constanten K der ersten Mittheilung, dividirt durch 0.4343, da die Werthe K mit gemeinen, statt mit natürlichen Logarithmen gerechnet waren.

a	b (Natron)	b Ester	Alte Formel	Neue Formel
0.25	0	0	0.0185	0.0191
0.125	0	0	0.0177	0.0186
0.0625	0.0625	0	0.0186	0.0184
0.0625	0.1875	0	0.0188	0.0190
0.0625	0	0.0625	0.0182	0.0180
			Mittel: 0.0184	0.0186

Die Uebereinstimmung zwischen den mit der alten vereinfachten und der neuen exacten Formel erhaltenen Constanten ist demnach eine beinahe vollkommene, ein Beweis dafür, dass die Annahmen, die über die Verseifung des Acetessigesters gemacht wurden, richtig sind.

Nachdem die hydrolytische Constante x und das Product derselben mit der wahren Geschwindigkeitsconstante k bestimmt sind, lässt sich auch diese letztere GröÙe finden. Nimmt man für kx als wahrscheinlichsten Werth 0.0186, welche Zahl sich sowohl aus der Verseifung mit Natron, wie auch im Mittel aus der Verseifung mit Aminbasen ergibt, so findet man

$$k = \frac{0.0186}{0.00065} = 28.6.$$

Das heisst, wenn eine $\frac{1}{1}$ -normale Lösung von Acetessigester und eine $\frac{1}{1}$ -normale Natronlösung bei 25° auf einander einwirken, ohne sich zu Natracetessigester zu verbinden, und durch irgend eine Vorrichtung der verseifte Antheil der beiden Stoffe immer wieder ersetzt wird, sodass ihre Concentration $\frac{1}{1}$ -normal bleibt, so werden in einer Minute 28.6 Grammmoleküle Ester und Alkali pro Liter der Lösung in acetessigsaurer Natrium verwandelt. Die wahre Geschwindigkeitsconstante ist also eine sehr grosse, viel grösser, als z. B. die des Aethylacetats (6.9) bei der gleichen Temperatur. Trotzdem verläuft die Verseifung durch die Entstehung von Natracetessigester und dessen Unfähigkeit, verseift zu werden, relativ langsam.

Die Verseifungsgeschwindigkeit des Dimethylacetessigesters.

Die Verseifung des Dimethylacetessigesters geht schneller vor sich, als die des nichtmethylirten Körpers. Des Vergleiches wegen wurde die Geschwindigkeitsconstante der Verseifung des Dimethylacetessigesters bei 25° bestimmt.

Bei der Unfähigkeit des Dimethylacetessigesters, Salze zu bilden, verläuft die Verseifung in normaler Weise als Reaction zweiter Ordnung. Man hat also die bekannten Gleichungen bei der Berechnung der Geschwindigkeitsconstanten k anzuwenden. Sind Ester und Natron in äquivalenten Concentrationen (a) vorhanden, so gilt die Gleichung

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

Ist die Concentration des einen Stoffes a , die des andern b , und ist $a < b$, so lautet bekanntlich die Gleichung

$$k = \frac{1}{t(b-a)} \left\{ \ln \frac{b-x}{a-x} - \ln \frac{b}{a} \right\}$$

Die unten mitgetheilten Constanten sind danach berechnet. Die Concentrationen mussten wegen der geringen Löslichkeit des Esters klein gewählt werden. Das angewandte Präparat war von Kahlbaum bezogen.

Tabelle 13.
Normalität von Ester und Natron
= 0.025.

t in Minuten	a - x	k
5	0.01828	2.94
11	0.01414	2.79
20	0.01020	2.88
32	0.00734	3.00
50	0.00520	3.04

Mittel: 2.91

Tabelle 14.
Normalität von Ester und Natron
= 0.0125.

t in Minuten	a - x	k
5	0.01078	2.65
12	0.00913	2.95
20	0.00787	2.77
35	0.00587	3.00
55	0.00421	2.86

Mittel: 2.85

Tabelle 15.

Normalität des Esters = 0.025.
 » des Natrons = 0.050.

t in Minuten	a - x	k
5	0.01410	2.61
10	0.00836	2.76
15	0.00508	2.89
26	0.00206	2.76

Mittel: 2.78

Als Mittel aus sämtlichen Versuchen ergibt sich für die Verseifungsgeschwindigkeit des Dimethylacetessigesters bei 25°

$k = 2.85.$

Wie man sieht, ist also die Geschwindigkeitsconstante der Verseifung des dimethylirten Products zehnmal so klein, wie die des Acetessigesters.

Wir haben auch die Verseifungsgeschwindigkeit des Monomethylacetessigesters zu bestimmen gesucht, doch sind wir hierbei noch zu keinem Abschluss gelangt. Die Geschwindigkeitsconstante scheint zwischen denen für den Acetessigester und dem Dimethylkörper zu stehen und zwar näher zu Letzterer. Die Affinitätsgrösse des Monomethylacetessigesters ist, wie schon aus dem chemischen Verhalten der Verbindung vorauszusehen war, noch viel kleiner, als die des Acetessigesters, und dürfte der Grössenordnung 10^{-13} angehören. Wir hoffen, bald Näheres darüber berichten zu können.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

187. C. Harries und E. Klamt: Ueber die Einwirkung von Rhodanessigsäure auf Phenylhydrazin.

(Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.)

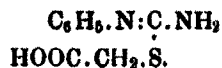
(Eingegangen am 11. April.)

Eine kürzlich erschienene Abhandlung der Hrn. G. Frerichs und H. Beckurts¹⁾ veranlasst uns, die folgende Untersuchung zu veröffentlichen, welche schon vor fünf Jahren als Theil einer Dissertation²⁾ im Druck erschienen ist, jedoch äusserer Umstände wegen bis jetzt nicht abgeschlossen werden konnte und deshalb nicht publicirt wurde. Sie steht mit den Resultaten der Forschung oben genannter Herren vollständig im Einklang.

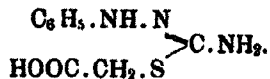
¹⁾ Zur Kenntniss der Rhodanessigsäuren. Arch. d. Pharm. 238, 9.

²⁾ Ernst Klamt: Methanhydrazomethan. Einwirkung von Rhodanessigsäure auf Phenylhydrazin. Inaug.-Diss. Berlin 1895.

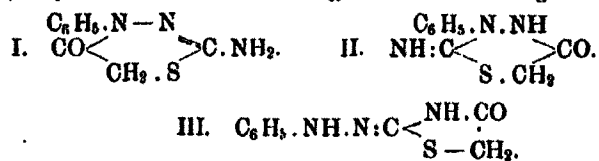
Claesson¹⁾ hat in eine ätherische Lösung von Rhodanessigsäure Anilin eingetragen. Er erhielt dabei ein Product, dem er diese Constitution zuschrieb:



Ebenso leicht wirkt auch Phenylhydrazin auf Rhodanessigsäure in ätherischer Lösung ein, und man gewinnt den analog constituirten Körper, die Anilimidocarbaminthioglykolsäure:



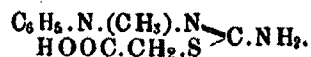
Daraus lässt sich durch Ueberschmelzen eine um die Elemente des Wassers ärmere Verbindung darstellen. Dieselbe Substanz entsteht leichter durch Kochen von Phenylhydrazin mit einer alkoholischen Lösung von Rhodanessigsäureäthylester, welcher bequemer zugänglich ist als die Rhodanessigsäure. Für die Constitution dieses Anhydroproducts sind mehrere Möglichkeiten zu erwägen:



In der ersten Formel hat sich die Rhodanessigsäure symmetrisch an das Phenylhydrazin angelagert, und die Anhydrisirung ist mit der β -Imidogruppe erfolgt. Nach Formel II hat sich die Reaction umgekehrt vollzogen, d. h. die Rhodanessigsäure hat sich zuerst an die Imidogruppe des Phenylhydrazins angelagert, und bei der Wasserabspaltung ist die Amidogruppe desselben betheiligt. Nach Formel III findet Anlagerung an die Aminogruppe des Phenylhydrazins und Bildung eines fünfgliedrigen Atomcomplexes statt.

Einen charakteristischen Unterschied zeigt Formel I gegenüber II und III darin, dass sie eine Amido- und keine Imido-Gruppe besitzt. Die Amido-Gruppe des Anhydroproductes ist leicht durch salpetrige Säure nachzuweisen. Durch diese wird der ringförmige Körper diazotirt, nicht aber nitrosirt.

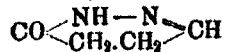
Als wir ein in der Imidogruppe substituirtes Phenylhydrazin, das Methylphenylhydrazin, in eine ätherische Lösung von Rhodanessigsäure eintrugen, erhielten wir die analoge Methylanilimidocarbaminthioglykolsäure,



¹⁾ Diese Berichte 14, 781.

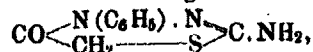
Dieselbe lässt sich aber weder durch Schmelzen in ein Anhydroproduct umwandeln, noch konnte durch Einwirkung von Rhodanessigsäureäthylester auf Methylphenylhydrazin ein solches dargestellt werden. Darin erblicken wir einen weiteren Beweis dafür, dass sich die Rhodanessigsäure an die Amido- und nicht an die Imido-Gruppe des Phenylhydrazins angelagert hat; wir erachten somit die unter I gegebene Formel als die für das Anhydroproduct zutreffende.

Dieses muss daher als ein schwefelhaltiger Abkömmling eines Ketotetrahydropyridazins oder Pyridazinons,



Pyridazinon,

angesprochen werden, sodass eine CH_2 -Gruppe des Letzteren durch Schwefel substituiert ist. Dem zu Folge soll unsere Verbindung



Phenylaminopyrithiazinon, heissen.

Experimenteller Theil.

Anilimidocarbaminthioglykolsäure, $\text{C}_7\text{H}_5\text{.NH.N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.N} \\ \text{HOOC.CH}_2\text{.S} \end{array} \text{C.NH}_2$.

Der Gehalt der nach der Claesson'schen Vorschrift¹⁾ aus Monochloressigsäure und Rhodankalium dargestellten ätherischen Lösung an Rhodanessigsäure ist schwankend. Es wurde angenommen, dass dasselbe ca. 50 pCt. von der angewandten Chloressigsäure beträgt und deshalb in die aus 100 g Chloressigsäure bereitete ätherische Lösung 70 g Phenylhydrazin eingetragen, ungefähr das Anderthalbfache der berechneten Menge. Nach kurzer Zeit krystallisirte aus der eiskalt gehaltenen Flüssigkeit eine reichliche Menge schöner, weisser Blättchen aus. Sie wurden mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure schmilzt bei 149°.

0.2639 g Sbst.: 0.4615 g CO_2 , 0.1281 g H_2O . — 0.2078 g Sbst.: 33.6 ccm N (19°, 763 mm).

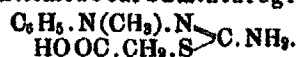
$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Ber. C 48.00, H 4.59, N 18.66.
Gef. » 47.69, » 5.18, » 18.66.

1 Theil der Säure löst sich in 100 Theilen Wasser von 100°, ebenso in 5 Volumen siedenden Alkohols. In Aether, Benzol und Ligroin ist sie völlig unlöslich. Sie fällt in alkalischer Lösung beim Kochen Metallsalze als Sulfide und löst sich leicht in kalter, concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und in Eisessig. Aus der schwefelsauren Lösung fällt sie durch Verdünnen mit Wasser unverändert aus.

¹⁾ Diese Berichte 10, 1347.

Sogar beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ist eine Zersetzung kaum wahrnehmbar. Basische Eigenschaften scheint also dieser Körper fast garnicht mehr zu besitzen. Besonders aber ist diese Beständigkeit ein Beweis dafür, dass keine bloss additionelle, salzartige, sondern eine molekulare Verbindung vorliegt. Die Alkalisalze lösen sich leicht. Schwerer löslich ist das Silbersalz, welches in weissen Flocken ausfällt, wenn man eine wässrige Lösung der Säure mit Silbernitrat versetzt. Beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge tritt augenscheinlich Zersetzung ein, denn es macht sich der Geruch nach Phenylhydrazin bemerkbar. Versuche, aus dem Körper durch salpetrige Säure ein charakterisirtes Nitrosoproduct zu erhalten, verliefen resultatlos.

Methylanilimidocarbaminthioglykolsäure,



Fügt man zu einer 50-procentigen ätherischen Lösung von Rhodanessigsäure die $1\frac{1}{2}$ -fache Menge Methylphenylhydrazin, so krystallisirt aus der stark abgekühlten Flüssigkeit nach einiger Zeit die Säure als schöner, weisser Körper aus. Das hierzu verwendete Methylphenylhydrazin war nach der von E. Fischer¹⁾ angegebenen Methode vermittelst 40-procentiger Schwefelsäure gereinigt.

0.1791 g Sbst.: 0.3296 g CO_2 , 0.0879 g H_2O . — 0.1860 g Sbst.: 27.7 ccm N (14°, 759 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$. Ber. C 50.21, H 5.44, N 17.57.

Gef. » 50.19, » 5.45, » 17.47.

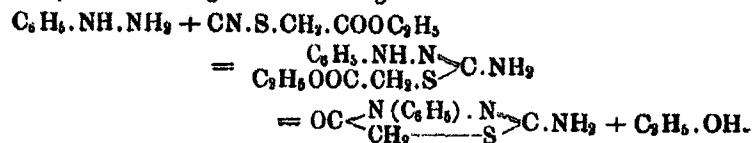
Die Verbindung schmilzt bei 146°. Sie ist in 2–3 Volumen siedenden Alkohols und in ebenso viel Volumen Wasser von 100° löslich, in Aether, Benzol und Ligroin nicht löslich, besitzt im Uebrigen fast die gleichen Eigenschaften wie die nicht methylyrte Säure. Ihre Salze, besonders diejenigen der Alkalien, sind noch löslicher. Auch hier tritt beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge Spaltung ein.

Phenylaminopyrithiazinon, $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{S} \text{C} \cdot \text{NH}_2$

Wird die Anilimidocarbaminthioglykolsäure im Schwefelsäurebade 5° über ihren Schmelzpunkt erhitzt und ungefähr eine Stunde auf dieser Temperatur erhalten, so tritt Wasserabspaltung ein, die man an dem Auftreten kleiner Wassertröpfchen an den Gefässwänden beobachten kann. Das Reactionsproduct wird mit siedendem Alkohol ausgezogen. Aus dieser Lösung krystallisirt beim Erkalten ein schöner, weisser Körper vom Schmp. 176°.

¹⁾ Ann. d. Chem. 190, 152.

Bequemer gelingt die Darstellung derselben Substanz durch Kochen von Rhodanessigester mit Phenylhydrazin. Diese Reaction verläuft wahrscheinlich in der Weise, dass sich der Ester ebenso wie die Rhodanessigsäure symmetrisch an das Phenylhydrazin anlagert, vorübergehend den Aethylester der erst beschriebenen Säure bildend. Letzterer liefert aber sofort unter Alkoholabspaltung das nämliche Anhydrid nach folgender Gleichung:



50 g des nach der Vorschrift von Heintz¹⁾ dargestellten Rhodanessigsäureäthylesters (derselbe siedet im Vacuum bei 115–125° unter 10 mm Druck ohne Zersetzung) wurden mit der für 1 Molekül berechneten Menge (37 g) Phenylhydrazin und dem halben Volum der gesammten Flüssigkeitsmenge an absolutem Alkohol 6–7 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dabei färbt sich die erst hellgelbe Lösung tief dunkelbraunroth, ohne dass sich jedoch ein Körper abscheidet. Nach 1–2 Tagen bemerkt man kleine Mengen eines gelb gefärbten, festen Productes in der Flüssigkeit. Diese wird nunmehr in eine Kältemischung gestellt und mit wenig Alkohol angerührt; beides befördert die Krystallisation sehr wesentlich. Die auf der Saugpumpe mit kaltem Alkohol gewaschene Masse wird mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt und bildet in diesem Zustande schöne, farblose Säulen vom Schmp. 176°. Die Ausbeute beträgt nicht ganz 50 pCt. der Theorie. Es scheinen dabei noch Nebenreactionen stattzufinden.

0.2025 g Sbst.: 0.3892 g CO₂, 0.0828 g H₂O. — 0.1350 g Sbst.: 23.6 ccm N (18°, 759 mm). — 0.2865 g Sbst.: 0.3216 g BaSO₄.

C₉H₉ON₂S. Ber. C 52.17, H 4.35, N 20.29, S 15.46.

Gef. » 52.39, » 4.54, » 20.17, » 15.29.

Zur Analyse war der Körper dreimal umkrystallisirt worden. Die Krystalle sind in 18 Volumen siedenden Alkohols und in ca. 230–240 Volumen kochenden Wassers löslich. Auch Amylalkohol ist ein gutes Lösungsmittel für den Körper, welcher von Aether, Benzol und Ligroin nicht aufgenommen wird.

Verhalten gegen Säuren. Das Phenylaminopyrithiazinon wird von concentrirter Schwefelsäure mit schöner, blauer Farbe aufgenommen, welche beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet. Das Chlorhydrat bildet sich, wenn man die Substanz in Salzsäure — 1 Volum rauchender Salzsäure vom spec. Gewicht 1.2 g zu

¹⁾ Ann. d. Chem. 136, 223.

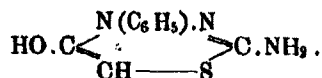
2 Volumen Wasser — heiss löst. Beim Erkalten scheiden sich schöne, concentrisch gruppirte Nadeln ab, die, mit kaltem, absolutem Alkohol und mit Aether gewaschen, bei 190° schmelzen. Sie lösen sich in 10 Theilen heissen Wassers, leichter in Alkohol.

0.2288 g Sbat.: 0.8751 g CO₂, 0.0901 g H₂O. — 0.1655 g Sbat.: 25 ccm N (17°, 759 mm).

C₈H₈ON₂S, HCl. Ber. C 44.85, H 4.11, N 17.25.
Gef. » 44.81, » 4.39, » 17.50.

Mit rauchender Salzsäure im Einschlussrohr auf 180—200° erhitzt, zersetzt sich der Körper nur unvollkommen. Dagegen tritt Spaltung ein, wenn gasförmige Salzsäure in die alkoholische Lösung längere Zeit eingeleitet wird. Unter den Spaltungsproducten findet sich salzsaures Phenylhydrazin vor. Brom, in Eisessig gelöst, fällt einen schönen, aber äusserst unbeständigen Farbstoff aus. Aehnliche Producte erhält man bei vorsichtiger Behandlung mit Salpetersäure; beim Erwärmen tritt sogleich Verkohlung ein.

Verhalten gegen Alkalien. Das Phenylaminopyrithiazinon hat nicht nur basische, sondern auch saure Eigenschaften, da es sich in 20-procentiger Kalilauge bei gelindem Erwärmen leicht unter Rothfärbung auflöst. Beim Abkühlen dieser Lösung erhält man ein schön violett gefärbtes Kaliumsalz in perlmutterglänzenden Prismen. Hierbei reagirt das Pyrithiazinon wahrscheinlich in der tautomeren Form:

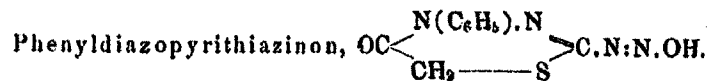


Bei stärkerem Erhitzen mit concentrirter Kalilauge verschwindet nach und nach die rothe Farbe der Lösung, und es tritt vollkommener Zerfall des Moleküls ein.

Verhalten gegen andere Reagentien. Das Phenylaminopyrithiazinon fällt ebenso wie Anilimidocarbaminthioglykolsäure in alkalischer Lösung beim Kochen Metallsalze als Sulfide. Durch Einwirkung von Jodmethyl, Essigsäureanhydrid, Benzaldehyd, Benzoylchlorid entstehen gefärbte Syrupe, ohne dass es gelungen wäre, dieselben zur Krystallisation zu bringen.

Hantzsch¹⁾ hat aus Amidothiazol durch Abspaltung der Amidogruppe vermittelst salpetriger Säure Thiazol erhalten. Die Möglichkeit, die Amidogruppe zu eliminiren, lag auch hier vor. Hantzsch giebt an, dass als Zwischenproduct eine Diazoverbindung entstände, die er damals nicht isoliren konnte. Hier gelang es bisher wohl den Diazokörper zu gewinnen, nicht aber die Diazogruppe abzutrennen.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2582.



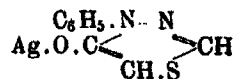
• Je 2 g Phenylaminopyrithiazinon wurden in 50 ccm 5-procentiger Salzsäure durch gelindes Erwärmen gelöst und zu der wieder erkalteten Lösung unter guter Kühlung 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit (0.66 g) in wenig Wasser hinzugegeben. Dabei fällt sofort ein weisser, krystallinischer Körper aus, der rasch abgesaugt und im Vacuum getrocknet wird. Er färbt sich an der Luft violett, schwärzt sich beim Erhitzen auf 75° und schmilzt unter Zersetzen und starkem Aufblähen gegen 130°. In kaltem Alkohol ist er mit violetter Farbe leicht löslich, in Aether unlöslich. Von Benzol wird er bei gelindem Erwärmen in geringer Menge aufgenommen und fällt aus dieser Lösung durch Ligroin in braunen Flocken aus. Es gelang nicht, den Körper ganz analysenrein zu erhalten. Ausserdem entwickelt er beim Trocknen im Vacuumexsiccator ständig geringe Mengen salpetriger Säure, woraus es sich erklärt, dass die Stickstoffzahlen zu niedrig gefunden wurden. Die Liebermann'sche Nitrosoreaction zeigt er nicht. Es liegt eine freie Diazoverbindung vor, da die Substanz kein Chlor enthält.

0.2304 g Sbst.: 0.3872 g CO₂, 0.0771 g H₂O. — 0.1581 g Sbst.: 80.0 ccm N (15°, 763 mm). — 0.1666 g Sbst.: 82.0 ccm N (16°, 762 mm).

C₉H₈O₂N₄S. Ber. C 45.76, H 3.39, N 23.73.

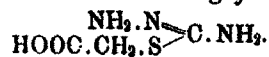
Gef. » 45.83, » 3.72, » 22.45, 23.05.

Versuche, die Aminogruppe abzuspalten. Je 2 g des Amins wurden in 70-procentiger Schwefelsäure gelöst, in die Lösung unter guter Kühlung gasförmige salpetrige Säure bis zur Sättigung eingeleitet und dann der Ueberschuss derselben durch Hindurchleiten eines Luftstroms thunlichst entfernt. Die dunkelroth gefärbte Lösung wurde in siedenden absolutem Alkohol portionenweise eingetragen und der Alkohol verjagt. Die Lösung, mit dem doppelten Volumen Wassers verdünnt und mit Soda genau neutralisirt, gab auf Zusatz von Silbernitratlösung ein organisches Silbersalz. Die davon erhaltenen Analysenzahlen stimmen jedoch nicht auf die von der Formel:



geforderten Werthe.

Diamidocarbimidothioglykolsäure,



Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Rhodanessigsäure in ätherischer Lösung gelangt man zum nicht phenylirten Condensations-

product. Die Menge des zugegebenen Hydrazinhydrates betrug etwas mehr als die berechnete. Auf Zusatz von wenig Alkohol krystallisierte in starker Kältemischung sofort ein weisser Körper in prachtvollen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 92° liegt. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich, während sie von Alkohol und Aether nicht aufgenommen werden. Der so erhaltene Körper hat sehr ähnliche Eigenschaften wie die aromatische Verbindung. Er zerfällt leicht in die Componenten, indem bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu seiner wässrigen Lösung Hydrazinsulfat ausgeschieden wird. Von concentrirter Schwefelsäure wird er leicht aufgenommen, auf Zusatz von Wasser fällt Hydrazinsulfat aus. Verdünnte Kalilauge bewirkt sofortige Lösung.

Analyse der im Vacuum getrockneten, nicht umkrystallisirten Substanz:

0.2276 g Sbst.: 0.2007 g CO_2 , 0.1016 g H_2O . — 0.1316 g Sbst.: 32.0 ccm N (18° , 760 mm.)

$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Ber. C 24.16, H 4.70, N 28.19.
Gef. » 24.05, » 4.96, » 28.07.

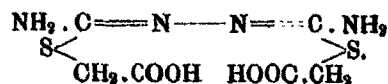
Lässt man die Mischung der ätherischen Rhodanessigsäurelösung mit dem Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage stehen, so scheidet sich allmählich ein hochschmelzender Körper ab, der wegen ungenügender Ausbeute nicht weiter untersucht wurde.

Ein Versuch, die nicht phenylirte Säure durch Uberschmelzen in ihr Anhydrid überzuführen, ergab kein befriedigendes Resultat, da dasselbe beim Erhitzen des trocknen Körpers 5° über seinen Schmelzpunkt bereits weitere Zersetzungen erfuhr. Dagegen resultiren beim Umkrystallisiren der Säure aus Wasser und längerem Kochen dieser Lösung nach dem Erkalten schöne, weisse Säulen vom Schmp. 277° .

Für das entstandene Product giebt es zwei Möglichkeiten der Constitution. Einmal kann eine Anhydridbildung analog wie beim phenylirten Körper vor sich gegangen sein. Dann müsste ein Gebilde folgender Art vorliegen:



Oder es sind 2 Mol. der Säure zusammengetreten; dann wäre das Product wie folgt constituirt:



Der zweite Körper enthielt theoretisch 21.05 pCt. Stickstoff, während der erste einen weit höheren Stickstoffgehalt aufzuweisen hat.

Die Analysen der schwer umkrystallisirbaren Substanz ergaben Werthe, welche annähernd auf die erste Formel, $C_3H_5ON_2S$, stimmten.

0.0914 g Sbst.: 28.0 com N (18° , 754 mm). — 0.1164 g Sbst.: 30.2 com N (20° , 751 mm). — 0.1164 g Sbst.: 29.8 com N (17° , 751 mm).

$C_3H_5ON_2S$. Ber. N 32.06. Gef. N 28.84, 29.34, 29.37.

Da der Eine von uns seinerzeit genöthigt war, die Universität zu verlassen, wurde diese Untersuchung nicht weiter fortgesetzt.

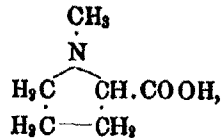
188. Richard Willstätter: Synthese der Hygrinsäure.

(Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Academie der Wissenschaften zu München.)

[Eingegangen am 9. April.]

Zu den Carbonsäuren der Pyrrolidinreihe, welche als Abbauproducte von Pflanzenbasen Interesse beanspruchen, gehört C. Liebermann's Hygrinsäure, mit deren Untersuchung die Aufklärung einer Gruppe von Nebenalkaloïden des Cocains Hand in Hand ging.

Aus südamerikanischer Coca, und zwar aus Truxillo- und Cusko-Blättern, gelang es Liebermann¹⁾, zwei Basen zu isoliren, Hygrin ($C_8H_{13}NO$) und Cuskhygrin ($C_{13}H_{24}N_2O$), Amidoketone, die durch Oxydation²⁾ mit Chromsäure in die eincarboxylige Hygrinsäure (von der Formel $C_8H_{11}NO_2$) übergehen. In diesem Oxydationsproduct erkannten C. Liebermann und G. Cybulski auf Grund des Zerfalls bei der trocknen Destillation eine Carbonsäure des *N*-Methylpyrrolidins; sie liessen die Frage unentschieden, ob die α - oder β -Carbonsäure in der Hygrinsäure vorliegt, gaben aber in Anbetracht der leicht erfolgenden Abspaltung von Kohlensäure der Formel der *N*-Methylpyrrolidin- α -Carbonsäure:



den Vorzug.

Allerdings lassen sich hinsichtlich der Abspaltung von Kohlensäure Erfahrungen, die man bei den Carbonsäuren des Pyrrols und Pyridins gewonnen hat, wohl nicht auf das Pyrrolidinderivat übertragen, und es erscheint nicht gerade wahrscheinlich, dass sich die

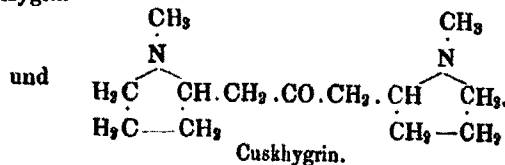
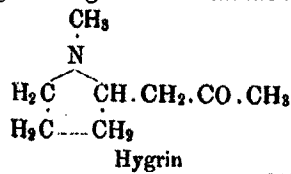
¹⁾ Diese Berichte 22, 675; C. Liebermann und O. Köhling, diese Berichte 24, 707; C. Liebermann und G. Cybulski, diese Berichte 28, 578 und 29, 2050; C. Liebermann und F. Giesel, diese Berichte 30, 1113.

²⁾ Diese Berichte 24, 411; 28, 578; 29, 2050.

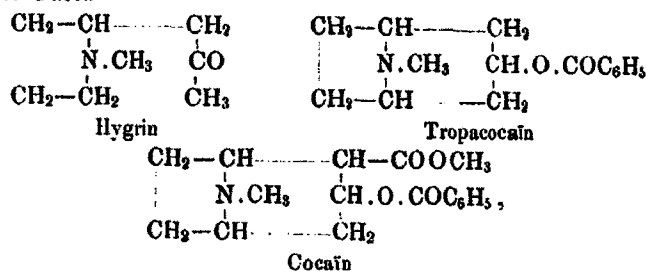
beiden Carbonsäuren des Pyrrolidins in dieser Hinsicht charakteristisch unterscheiden werden.

Der Ort des Carboxyls in der Hygrinsäure und mithin die Stellung der Seitenkette in den Hygrinbasen verdient aber lebhaftes Interesse mit Rücksicht auf deren Beziehungen zu den Alkaloiden der Tropicgruppe, welche α_1 - α_2 -Substitutionsproducte des *N*-Methylpyrrolidins sind. Um nun zu bestätigen, dass die Hygrine in der That nahe Verwandte des Tropinons sind, habe ich die α -Carbonsäure des *N*-Methylpyrrolidins auf synthetischem Wege dargestellt und ihre vollkommene Uebereinstimmung mit der Hygrinsäure, welche durch Liebermann's Untersuchungen vortrefflich charakterisirt ist, constatiren können.

Somit bestehen auch für das Hygrin und das Cuskygrin die Formeln zu Recht, welche Liebermann und Cybalski aufgestellt haben; in noch nähere Beziehung treten diese Alkaloide zu den Ketonen der Tropicgruppe durch eine veränderte Annahme hinsichtlich der Stellung des Carbonyls in der Seitenkette; zu Folge einer gütigen brieflichen Mittheilung ist nämlich Hr. Geh. Rath Liebermann neuerdings zu folgenden Constitutionsformeln für die Hygrine gelangt:



Die Betrachtung der Nebenalkaloide des Cocaïns lässt vielleicht ein wenig Licht fallen auf den Weg, welchen die Synthese des Cocaïns in der Pflanze nimmt. Cocaïn, Tropacocaïn (Benzoyl- ψ -Tropoïn) und Hygrin treten neben einander auf und in den Formeln dieser Basen



scheinen drei Phasen der Synthese Ausdruck zu finden. Im Tropanocain fehlt noch das Carboxyl des Cocains; das Hygrin bedarf, um in Tropinon überzugehen, noch eines Ringschlusses, d. i. noch ganz derselben Reaction im eigenen Molekül, wie sie zur Bildung von Cuskygrin mit einem weiteren Molekül *N*-Methylpyrrolidin erforderlich ist. Man kommt so zu der Vermuthung, dass bei der Phytosynthese von Cocain wie von Atropin intermediär das Tropinon auftritt, und es soll weiterhin versucht werden, dieses Keton in den Nebenalkaloiden des Cocains aufzufinden.

In einer früheren Mittheilung¹⁾ über Pyrrolidincarbonsäuren ist mit Hilfe der β -Methyladipinsäure gezeigt worden, dass 1.4-Dibromfettsäuren durch Ammoniak leicht in Pyrrolidinderivate umgewandelt werden; auf gleiche Weise habe ich inzwischen aus Dibromadipinsäureester die der Tropinsäure nahe stehende *N*-Methylpyrrolidin- α_1 - α_2 -dicarbonsäure dargestellt, worüber in Bälde berichtet werden soll.

Um die Pyrrolidin- und *N*-Methylpyrrolidin- α -Carbonsäure zu gewinnen, ging ich von der α - δ -Dibromvaleriansäure oder vom α - δ -Dibrompropylmalonester aus, den ich aus dem Product der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Malonsäureester hergestellt habe.

Die Einwirkung von Aethylenbromid, Trimethylenbromid und anderen Dibromparaffinen auf Malonsäureester wurde bekanntlich besonders von W. H. Perkin jun.²⁾ und seinen Schülern eingehend untersucht: in allen Fällen erhielt man halogenfreie Reaktionsproducte, nämlich cyclische Dicarbonsäureester und aliphatische Tetracarbonsäureester, je nachdem ein bzw. zwei Moleküle Malonsäureester mit dem Dibromid in Reaction getreten waren. Es hat an vergeblichen Versuchen nicht gefehlt, die Zwischenphase der Bromalkylmalonester festzuhalten; so strebten z. B. R. Fittig und F. Röder³⁾ die Darstellung von Bromäthylmalonester an, um zu einer allgemeinen Methode für die Gewinnung von Lactonen zu gelangen, und R. Marburg⁴⁾ zog theoretische Folgerungen aus der scheinbaren Unmöglichkeit, diese Zwischenproducte zu isoliren. Hingegen konnte aus dem Methylmalonester nach R. Marburg⁵⁾ der Brompropylmethylmalonester gewonnen werden, da in diesem Falle die Reaction unmöglich unter Ringbildung fortschreiten kann.

¹⁾ Diese Berichte 82, 1290.

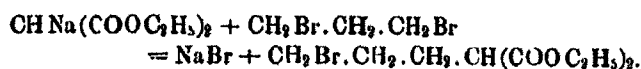
²⁾ Ueber die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Malonester, diese Berichte 16, 1787 und 18, 3246. Journ. Chem. Soc. 51, 1 und 240.

³⁾ Diese Berichte 16, 372 und 2592; Ann. d. Chem. 227, 13.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 8; Ann. d. Chem. 294, 89.

⁵⁾ ibidem.

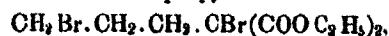
Dennoch gelingt es leicht, bei der Einwirkung molekularer Mengen Natriummalonester¹⁾ und Trimethylenbromid in der Kälte das primäre Reactionsproduct zu isoliren, den Brompropylmalonsäureester (Sdp. 158–160° bei 14 mm), welcher gemäss folgender Gleichung entsteht:



Derselbe lässt sich durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck von den anderen Reactionsproducten, dem Cyclobutandicarbonsäureester und dem Pentantetracarbonsäureester, gut trennen und wird in völlig reinem Zustand in einer Ausbeute von fast 30 pCt. der Theorie erhalten.

Dieser neue Ester ist ein genaues Analogon der primären Reactionsproducte, welche zu Folge den Untersuchungen von A. Lipp²⁾ bei der Umsetzung von Aethylenbromid und Trimethylenbromid mit Natriumacetessigester entstehen, nämlich des Bromäthyl- und Brompropyl-Acetessigesters, die in rohem Zustande gewonnen wurden.

Der Brompropylmalonester nimmt bei der Einwirkung von Brom in indifferenten Lösungsmitteln in der Kälte glatt ein Atom Brom auf und liefert den α - δ -Dibrompropylmalonsäureester,



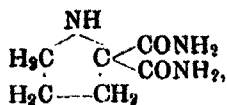
(Sdp. 177°, unter 11 mm Druck), der gewöhnlich für die im Folgenden beschriebenen synthetischen Versuche als Ausgangsmaterial diente; nur ausnahmsweise ging ich bisher von der α - δ -Dibromvaleriansäure aus, die durch Erhitzen des Esters mit concentrirter Bromwasserstoffsäure im Einschlussrohr entstand.

Bei der Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf den Dibrompropylmalonester können entweder Derivate der Diamidobutanedicarbonsäure, $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{COOH})_2$, gebildet werden oder Derivate des Pyrrolidins und zwar der (α_1, α_1)-Pyrrolidindicarbonsäure. In der That geht die Reaction nach beiden Richtungen; dabei hat sich aber das merkwürdige Resultat ergeben, dass bei der Umsetzung mit Ammoniak und mit Methylamin unter gleichen Bedingungen der Process in der überwiegenden Menge verschieden verläuft: Ammoniak liefert das Pyrrolidinderivat, Methylamin die Diamidoverbindung als Hauptproduct; an diesem Ergebniss änderte sich nichts bei mehrfachen Abänderungen der Bedingungen, z. B. hinsichtlich der Menge der Base und der Temperatur bei der Einwirkung.

¹⁾ Da ich mit der Ausdehnung dieser Versuche auf die Bildung von Bromäthylmalonester noch beschäftigt bin, möchte ich mir die Fortsetzung der Arbeit nach dieser Richtung vorbehalten.

²⁾ Diese Berichte 18, 3278 und 22, 1196.

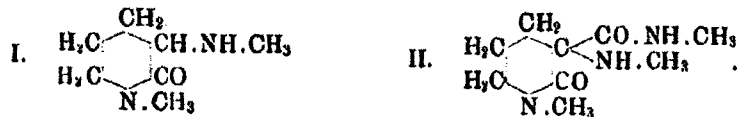
Durch Behandlung des Dibrompropylmalonesters mit Ammoniak, am besten durch Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak auf 140°, habe ich in einer Ausbeute von zwei Dritteln der berechneten Menge ein schön krystallisirendes Amid (rhombische Tafeln vom Schmp. 163°) erhalten, dem folgende Constitutionsformel:



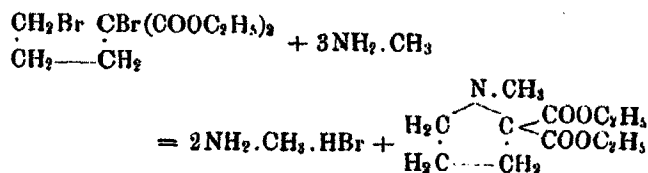
zukommt. Der Körper spaltet bei der Verseifung mit Salzsäure oder mit Barytwasser sehr leicht Kohlensäure ab und geht in die Pyrrolidincarbonensäure (Schmp. im wasserfreien Zustand 198°) über, welche grosse Aehnlichkeit mit der Hygrinsäure aufweist und durch die Eigenschaften ihrer gut krystallisirenden Salze (namentlich des Kupfersalzes $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N})_2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$) und ihres Aethylesters (Sdp. 75—76° bei 11 mm) genau charakterisirt wurde. Nach der Beseitigung des Diamids bildete der Rest des Reactionsproductes eine syrupöse Masse; in dieser ist (vermuthlich in Form des Esteramids) noch ein ganz erheblicher Antheil der Pyrrolidincarbonensäure enthalten, den ich nach Verseifung, Abspaltung von Kohlensäure und Esterificirung in Form des Pyrrolidincarbonensäureesters isolirte. Bei der Destillation desselben unter vermindertem Druck zeigte es sich, dass nur ein im Verhältniss zur Menge des Ausgangsmaterials geringer Betrag höher siedender Substanz vorhanden war. Mit der Untersuchung dieses Nebenproductes der Reaction bin ich zur Zeit beschäftigt; ich hoffe, aus demselben die (α - δ)-Diamidovaleriansäure isoliren zu können.

Bei der Einwirkung von Methylamin auf den Dibrompropylmalonsäureester entsteht als Hauptproduct (über 75 pCt. der theoretisch möglichen Menge) ein leicht zu isolirendes, prächtig krystallisirendes Methylamid (monosymmetrische Prismen vom Schmp. 124°), das seiner empirischen Formel nach dem eben beschriebenen Diamid analog erscheint: $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2(\text{N}.\text{CH}_3)_2$. Doch ist dieses Methylamid ganz anders constituirt. Während das Diamid bei der Verseifung mit Baryt zwei Moleküle Ammoniak abspaltet, verliert das Methylamid nur ein Molekül Methylamin, und während aus dem Ammoniakderivat quantitativ Pyrrolidincarbonensäure entsteht, bildet sich bei der Hydrolyse des Methylamids mit Alkalien oder mit Säuren keine Hygrinsäure. Vielmehr entstand hier eine syrupöse Substanz, die beim Trocknen (bei 60°) krystallisirte, die ich aber wegen ihrer unerfreulichen Eigenschaften zunächst nur in Form von mehreren, sehr charakteristischen Salzen untersucht habe. Es liegt in diesem Verseifungsproduct des Methylamids (nach dem Erwärmen auf 60°) wahrscheinlich das Lactam der α - δ -Dimethyldiamidovaleriansäure vor, ein Methylamido-N-methyl- α -piperidon, entsprechend der Formel I; das Methylamid

dürfte sich von einer Carbonsäure dieses Amidopiperidons ableiten, gemäss der Constitutionsformel II.



Neben diesem Derivat der Dimethyldiamidovaleriansäure war in dem Reactionsproduct aus Dibrompropylmalonester und Methylamin stets eine geringere Menge der erwarteten Pyrrolidinverbindung enthalten; diese konnte ich in Form des *N*-Methylpyrrolidin- α_1 - α_2 -dicarbonsäureesters (Sdp. 133–135° unter 16 mm) isoliren, der entsprechend der Gleichung:



entstanden war und sich nach dreimaliger fractionirter Destillation im Vacuum rein in einer Ausbeute von 9 pCt. der berechneten Menge in meinen Händen befand. Noch einfacher und in besserer Ausbeute (15 pCt. d. Th.) gewann ich direct den Methylpyrrolidinmonocarbonsäureester (Sdp. 77–78° bei 13 mm) aus dem Gemenge der Reactionsproducte, indem ich dasselbe mit Baryt verseifte, wobei sogleich Kohlensäure abgespalten wird, darauf das Product esterificirte und unter vermindertem Druck fractionirte. Der leicht in einheitlichem Zustand erhaltene Ester lieferte bei der Verseifung mit Wasser die alsbald reine *N*-Methylpyrrolidincarbonsäure, die in allen charakteristischen Merkmalen (Krystallwassergehalt: 1 Mol.; wasserfrei: Schmp. 164–66°) und auch in den Eigenschaften ihrer Salze eine jeden Zweifel an der Identität ausschliessende Uebereinstimmung zeigte mit der Hygrinsäure nach der Beschreibung, welche C. Liebermann gemeinsam mit O. Köhling und G. Cybulski gegeben hat.

Zu den Absichten, welche bei diesen Versuchen über Pyrrolidincarbonsäuren verfolgt werden, gehörte in erster Linie die Ergänzung unserer Kenntnisse von der erschöpfenden Methylierung nach A. W. Hofmann. Die bisher untersuchten Carbonsäuren der Pyrrolidin- und Piperidin-Reihe zeigen merkwürdige, noch keineswegs aufgeklärte Unterschiede in ihrem Verhalten bei dieser Reaction. Einerseits giebt es Säuren wie die Tropinsäure¹⁾ in der Pyrrolidinreihe und unter

¹⁾ R. Willstätter, diese Berichte 28, 3278.

den Piperidinderivaten die sich ganz analog verhaltende, von A. Piccinini¹⁾ untersuchte Homotropinsäure oder *N*-Methylgranatsäure, deren Esterjodmethylate durch Alkalien, z. B. durch Kaliumcarbonat in wässriger Lösung, schon bei gelindem Erwärmen glatt aufgespalten werden (also ungleich leichter als *N*-Methylpiperidin- und *N*-Methylpyrrolidin-Jodmethylat) unter Bildung von Estern, die dem Dimethylpiperidin entsprechen; andererseits sind Piperidinmonocarbonsäuren untersucht worden, deren Esterjodmethylate selbst bei starkem Einkochen mit Alkali keine Veränderung erleiden, ausser der Verseifung der Estergruppe, z. B. die Jodmethylate des Arecolins und Dihydroarecolins²⁾ sowie des *N*-Methylpipercolinsäureesters³⁾. Es zeigte sich nun, dass in dieser Hinsicht kein Unterschied zwischen Pyrrolidin- und Piperidin-Carbonsäuren besteht; genau wie die angeführten Piperidinabkömmlinge verhält sich das Hygrinsäureesterjodmethylat, indem es selbst bei starkem Einkochen mit Natronlauge nur in das Natriumsalz des entsprechenden Carbonsäurejodmethylats übergeht. Das nämliche Salz entsteht auf gleiche Weise auch aus dem Jodmethylat des *N*-Methylpyrrolidindicarbonsäureesters, welches ebenfalls nicht aufgespalten, sondern verseift wird und dabei Kohlensäure verliert.



Nach der gleichen Richtung beabsichtige ich nun, das Esterjodmethylat der *N*-Methylpyrrolidin- α_1 - α_2 -dicarbonsäure, welche der Tropinsäure näher steht, zu untersuchen.

Da die analytische Ausarbeitung der beschriebenen Versuche noch einige Zeit beanspruchen wird, soll diese vorläufige Mittheilung dazu dienen, mir das Recht ungestörter Vollendung der Arbeit zu sichern.

¹⁾ Atti d. R. Acc. d. Lincei, Redet. 1899, II, 135 und Gaz. chim. ital. 29, II, 104.

²⁾ R. Willstätter, diese Berichte 30, 729.

³⁾ R. Willstätter, diese Berichte 29, 389.

189. Richard Willstätter: Zur Kenntniss der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Basen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. April.)

Seitdem v. Baeyer¹⁾ die Kaliumpermanganatreaction zur Unterscheidung gesättigter und ungesättigter Verbindungen zunächst auf dem Gebiete stickstofffreier Substanzen, vornehmlich bei Carbonsäuren, empfohlen hat, ist die Reaction nicht minder unentbehrlich geworden für die Untersuchung von Basen, z. B. in einigen Alkaloidgruppen.

Von wesentlicher Bedeutung sind bei den stickstoffhaltigen Verbindungen die Bedingungen, unter welchen Permanganat zur Anwendung gelangt. Es zeigte sich, dass viele basische Substanzen, wie z. B. Tropin und Tropinsäure, obwohl sie gesättigt sind, von Permanganat in alkalischer oder neutraler Lösung momentan oxydirt werden, während diese Verbindungen hingegen in saurer Lösung im Sinne der v. Baeyer'schen Reaction genügend beständig sind. Deshalb habe ich vor fünf Jahren vorgeschlagen²⁾, die Permanganatreaction bei Basen in schwefelsaurer Lösung anzuwenden. Mittlerweile bot sich mir in sehr zahlreichen Fällen Gelegenheit, diesen Vorschlag zu prüfen, und ich begegnete nur Bestätigungen³⁾ der Zuverlässigkeit sowohl bei der Controlle der Reinheit gesättigter Substanzen (Tropin⁴⁾, Hydroecgonidin⁵⁾, wie bei der Prüfung auf Doppelbindungen⁶⁾. Da die Beständigkeit vieler Basen, namentlich sauerstoffhaltiger, gegen das Reagens nur eine relative ist, empfiehlt es sich, in sehr verdünnter Lösung die Probe vorzunehmen, wie folgende Beispiele zeigen:

1. 0.01 g Tropin in 4 ccm Normalschwefelsäure mit 1 Tropfen Permanganat (2-proc.) bei Zimmertemperatur versetzt; Rothfärbung bleibt $\frac{1}{2}$ Stunde intact, dann beginnt die Reduction; nach 2 Stunden ist die Entfärbung vollständig.

2. 0.1 g Tropin in 1 ccm Normalschwefelsäure mit 1 Tropfen Permanganat (2-proc.) versetzt; nach 10 Minuten völlig entfärbt, dann in 5 Minuten 3 weitere Tropfen u. s. f. Diese Lösung ist demnach für die Prüfung zu concentrirt.

3. 0.01 g Piperidin in 4 ccm Normalschwefelsäure mit 1 Tropfen Permanganat versetzt; bleibt mehr als 24 Stunden intensiv gefärbt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 245, 146. ²⁾ Diese Berichte 28, 2280.

³⁾ Indessen giebt eine davon abweichende Beobachtung A. Lipp bei dem *N*-Methyltetrahydrococolin an, das er als sehr widerstandsfähig gegen Permanganat bezeichnet, vfr. Ann. d. Chem. 294, 150, Fussnote.

⁴⁾ Diese Berichte 30, 724. ⁵⁾ Diese Berichte 30, 702.

⁶⁾ z. B. bei dem Methyltropinsäureester (diese Berichte 29, 3282) und beim Methylhydroecgonidinnerester (diese Berichte 30, 717).

4. 0.01 g Piperidinchlorhydrat in 4 ccm Normalschwefelsäure mit 1 Tropfen Permanganat (2-proc.) bleibt über 12 Stunden intensiv roth.

hingegen:

5. 0.01 g Tropidin in 4 ccm Normalschwefelsäure mit 1 Tropfen Permanganat (2-proc.) versetzt; momentane Entfärbung, ebenso von noch mehr als 30 Tropfen (2-proc.) in wenigen Secunden.

6. 0.01 g Anhydroecgonin giebt dasselbe Resultat wie 5.

Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, die Reaction nach dem Vorgange v. Baeyer's (bei Carbonsäuren, Kohlenwasserstoffen u. dgl.) zur Reinigung gesättigter Basen, denen ungesättigte beigemischt sind, anzuwenden. Vielfach, namentlich bei sauerstofffreien Basen, gelang diese Anwendung, wie in folgenden Fällen:

1. Das Gemenge von 9 g Tropan und 1 g Tropidin wurde in verdünnter schwefelsaurer Lösung unter Eiskühlung mit Permanganat versetzt, bis die Farbe 1 Stunde stehen blieb; bei der Isolirung erhielt ich 7.8 g reines, permanganatbeständiges Tropan.

2. 20 g Piperidin wurden mit 1 g Tropidin und 1 g Methyltropin vermengt, in 800 g 10-proc. Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung mit Permanganat versetzt, bis die Farbe $\frac{1}{2}$ Stunde stehen bleibt; verbraucht wurden 580 g 4-proc. Lösung. — Nach der Isolirung erhielt ich über 14 g permanganatbeständiges Piperidin zurück, das bei der Destillation von einer geringen Menge höher siedender Producte getrennt werden musste.

Hingegen ergab die Anwendung von Permanganat zur Reinigung gesättigter Basen, welche Sauerstoff enthalten, öfters sehr unbefriedigende Resultate; wenn man sie erheblichen Mengen Kaliumpermanganat aussetzt, werden die sogen. permanganatbeständigen Basen selbst verändert, auch in schwefelsaurer Lösung und in der Kälte. Beispiele dafür boten mir Amidoketone und Amidoalkohole, z. B. das Tropan, das man von beigemisctem Tropidin nicht mit Hilfe von Permanganat befreien kann.

Es war von Interesse, zu beobachten, in welcher Weise unter diesen Bedingungen solche gesättigte Basen aliphatischer¹⁾ Natur von Permanganat angegriffen werden, und es ergab sich z. B. bei der Untersuchung der Oxydation von Tropin ein bemerkenswerthes Beispiel für die gänzlich verschiedenartige Wirkungsweise von Permanganat in alkalischer und in saurer Lösung.

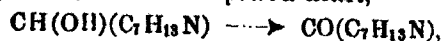
In alkalischer Lösung greift das Oxydationsmittel (ebenso auch bei Ecgonin u. A.) die an Stickstoff gebundene Methylgruppe an und es entsteht, wie G. Merling²⁾ gezeigt hat, die Norverbindung Tropigenin:



¹⁾ Den Mechanismus der Oxydation aromatischer Basen mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Formaldehyd haben die Untersuchungen von E. Bamberger und F. Tschirner, diese Berichte 31, 1522, aufgeklärt.

²⁾ Ann. d. Chem. 216, 340; cfr. R. Willstätter, diese Berichte 29, 1578.

Während unter diesen Bedingungen vermuthlich in der ersten Phase Sauerstoff unter Bildung eines Aminoxyds aufgenommen wird, bleibt in schwefelsaurer Lösung zunächst die basische Gruppe geschützt. Hier erwies sich das secundäre Hydroxyl als Angriffspunkt der Oxydation, welche Tropinon liefert,



das bis jetzt nur durch Chromsäureoxydation dargestellt worden war; ähnlich wirkt auch auf andere Alkamine Permanganat in saurer Lösung unter Ketonbildung ein, z. B. erhielt ich auf diesem Wege ein Dimethylamidoseroton.

Der Unterschied in der Wirkungsweise ist ein totaler; es enthält nämlich das in saurer Flüssigkeit gewonnene Oxydationsproduct keine secundäre Base beigemischt; andererseits prüfte ich die Nebenproducte der Tropigenindarstellung, welche von der Verarbeitung von 100 g Tropin herrührten, und konnte darin mit Hilfe der Benzaldehydreaction weder Tropinon noch Nortropinon nachweisen.

Oxydation von Tropin zu Tropinon mit Kaliumpermanganat.

25 g Tropin habe ich in 250 g 20-procentiger Schwefelsäure gelöst und zu der Flüssigkeit, deren Temperatur zwischen 10 und 12° gehalten wurde, 18.7 g Kaliumpermanganat in 4-procentiger Lösung hinzugefügt, und zwar in 6—8 Portionen im Verlaufe von 45 Minuten. Nach dem Zusatz jeder Portion des Oxydationsmittels trat Erwärmung, Abscheidung von Braunstein und nach einigen Minuten Entfärbung ein, und innerhalb einer Stunde war die Oxydation beendet. Die Flüssigkeit wurde mit einem grossen Ueberschuss concentrirter Natronlauge versetzt und Wasserdampf durchgeblasen, bis die Menge des Destillats etwa einen Liter betrug; sodann fügte ich 40 g Benzaldehyd, gelöst in einem halben Liter Spirit, sowie 40 g zehuprocentige Natronlauge hinzu und liess die Flüssigkeit einige Tage lang stehen. In schönen gelben Nadeln schied sich das wohlbekanntere Dibenzaltropinon¹⁾ aus, dessen Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisiren bei 150° gefunden wurde. Die Menge betrug 15.5 g, was einer Ausbeute an Tropinon von 27.8 pCt. der theoretischen Menge entspricht. Bei einem zweiten Versuch isolirte ich das Tropinon in Substanz mit Hilfe seines Chlorhydrats, das in kaltem Alkohol schwer löslich ist und von salzsaurem Tropin getrennt werden kann.

Es möge bei dieser Gelegenheit Erwähnung finden, dass Tropinon in ähnlicher Ausbeute auch bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Tropin, z. B. in schwefelsaurer Lösung, gebildet wird.

¹⁾ Diese Berichte 30, 731 und 31, 1538.

In die Lösung von 20 g Tropin in 220 g 20-procentiger Schwefelsäure wurden bei 50° 34 g Bleisuperoxyd eingetragen; alsbald begann eine sehr lebhaft Reaction, welche die Temperatur über 70° steigen liess und die schliesslich durch kurzes Erwärmen im siedenden Wasserbad zu Ende geführt wurde. Zur Bestimmung des entstandenen Ketons bediente ich mich auch hier der Dibenzylidenverbindung, die ich auf ähnliche Weise wie bei dem vorigen Versuche im Betrage von 12 g (d. i. über 26 pCt. der möglichen Menge) isolirte.

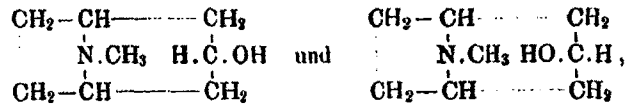
190. Richard Willstätter und Fritz Iglauer: Reduction von Tropinon zu Tropin und Tropan.

(XV. Mittheilung über: »Ketone der Tropingruppe.«)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. April.)

Tropinon entsteht durch gelinde Oxydation mit Chromsäure aus den beiden geometrisch isomeren Alkoholbasen Tropin¹⁾ und ψ -Tropin²⁾; von diesen Alkaminen, deren Isomerie durch folgende Raumformeln:



gut veranschaulicht werden kann, lässt sich das alkalilabile Isomere (die Atropinbase Tropin) durch Erhitzen mit Natriumamylat in das stabile Isomere (die Cocabase ψ -Tropin) umwandeln³⁾. Da die entgegengesetzte Umlagerung in Tropin nicht ausführbar war, so hat es seit der Darstellung des Tropinons nicht an Bemühungen gefehlt, diese Umwandlung auf indirectem Wege, nämlich durch Reduction des Ketons zu bewirken. Allein diese Versuche waren erfolglos⁴⁾: nach verschiedenen Reductionsmethoden entstand aus Tropinon beim Arbeiten mit Portionen von 5–10 g in alkalischer und in saurer Lösung fast ausschliesslich ψ -Tropin.

¹⁾ R. Willstätter, diese Berichte 29, 393; G. Ciamician und P. Silber, Atti d. R. Acc. d. Lincei 1896, Rndct. I. Sem. 101, und diese Berichte 29, 490.

²⁾ R. Willstätter, diese Berichte 29, 936. ³⁾ Ibidem.

⁴⁾ Durch elektrolytische Reduction von Tropinon soll glatt Tropin entstehen nach dem D. R.-P. 96362 der Chem. Fabrik auf Action (vorm. E. Schering) in Berlin. Ehe ich mich hinsichtlich der Angaben dieses Patentes äussere, möchte ich abwarten, ob über die demselben zu Grunde liegende Beobachtung eine wissenschaftliche Publication erfolgt (Willstätter).

Als nun vor Kurzem der Eine von uns in der Anwendung von Zinkstaub mit concentrirter Jodwasserstoffsäure eine Reductionsmethode fand¹⁾, mit deren Hülfe sich gewisse neue Wirkungen erzielen liessen, beeilten wir uns, das Tropinon dem Verfahren zu unterwerfen; und während andere Reductionsmittel in stark sauren Flüssigkeiten, z. B. Magnesiumpulver mit concentrirter Salzsäure, nur reines ψ -Tropin lieferten, zeigte es sich in der That, dass mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.7—1.96) in der Kälte Tropin in guter Ausbeute neben einer geringeren Menge ψ -Tropin gebildet wird. Um das Tropin in vollkommen reinem Zustand zu erhalten, arbeiteten wir eine Trennung aus, beruhend auf der Anwendung der Pikrate, die recht verschieden löslich sind und sich beim Umkrystallisiren scheiden lassen; diese Methode führt namentlich sehr gut zum Ziel, wenn der Antheil des Tropins überwiegt.

Da das Tropinon nicht allein aus den Alkaminen, sondern später auch als Oxydationsproduct des Ecgonins²⁾ erhalten worden ist, so bedeutet die Reduction des Ketons zu Tropin die vollständige Ueberführung von Tropacocalin wie auch von Cocaïn in Atropin.

Cocaïn \longrightarrow Ecgonin \longrightarrow Tropinon \longrightarrow Tropin \longrightarrow Atropin.

Es war zwar der Zusammenhang zwischen Cocaïn und Atropin schon viel früher von A. Einhorn³⁾ durch die Umwandlung des Anhydroecgonins in Tropicidin nachgewiesen worden, allein es fehlt — ungeachtet einer Beobachtung von A. Ladenburg⁴⁾ — bis heute an einem gangbaren Weg vom Tropicidin zum Tropin.

Voraussichtlich wird das Verfahren, mittels dessen wir das labile Alkamin gewonnen haben, auch in anderen Fällen zum Ziele führen, wo es sich um die Reduction eines Ketons⁵⁾, namentlich eines Amidoketons zu den cis-trans-isomeren Alkoholen handelt. Während dies wohl in manchen Fällen weit einfacher gelingt, wie z. B. nach den schönen Untersuchungen von C. Harries⁶⁾ bei dem Vinylidiacetonamin, das mit Natriumamalgam ein zerlegbares Gemenge der beiden

¹⁾ Diese Berichte 33, 368.

²⁾ R. Willstätter u. W. Müller, diese Berichte, 31, 2655.

³⁾ Diese Berichte 23, 1338.

⁴⁾ Diese Berichte 23, 1780 u. 2225. Bei zahlreichen Versuchen ist es mir, ausgehend von absolut reinem Tropicidin, noch ebenso wenig nach den spärlichen Angaben dieser vorläufigen Mittheilungen (mit Bromwasserstoff in der Kälte) möglich gewesen, Tropicidin in Tropin überzuführen, wie nach den Angaben des D. R.-P. 69090 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, durch Kochen von Tropicidin mit Aetzalkalien. Darauf beabsichtige ich in einer späteren Arbeit genauer einzugehen (W.).

⁵⁾ Auf Campher wirkt Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur garnicht ein.

⁶⁾ Diese Berichte 29, 2730; Ann. d. Chem. 294, 336.

Alkamine liefert, sind bei den Kernhomologen der Tropingruppe, in der Granatonreihe, die Alkoholbasen (*N*-Methylgranatolin¹⁾ und Granatolin²⁾) bisher nur in einer Form, vermuthlich der stabilen, bekannt geworden³⁾.

Auf diese Lücke hat erst kürzlich A. Picinini⁴⁾ aufmerksam gemacht, als er durch Reduction von *N*-Methylgranatinoxim zwei isomere Basen erhielt, genaue Analoga der Tropyamine von R. Willstätter und W. Müller⁵⁾.

Die Reduction des Tropinons mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure geht selbst bei sehr niedriger Temperatur über die Bildung der Alkoholbasen hinaus. Zu unserer Ueberraschung trat bei allen Versuchen in wachsender Ausbeute, die sich sehr leicht auf 40 pCt. der theoretisch möglichen Menge steigern liess, als Nebenproduct Tropin (Hydrotropidin) auf, das auf diesem Wege bequemer in reinem Zustand erhalten wird, als bei der Reduction⁶⁾ von Tropinjodür oder von Tropidinhydrobromid. Da Tropin von Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure in der Kälte nicht angegriffen wird, so muss man annehmen, dass die sauerstofffreie Base aus dem Keton direct, d. h. ohne intermediäre Bildung der Alkamine, entsteht.

Trennung von Tropin und ψ -Tropin mittels der Pikrate.

Fügt man zu einem Gemenge von Tropin und ψ -Tropin die berechnete Menge Pikrinsäure in kalt gesättigter, wässriger Lösung (1.16 Procentgehalt), so scheidet sich zuerst ein grosser Antheil Tropinpikrat in krystallinischen Flocken aus, darauf bei längerem Stehen noch eine geringere Menge desselben in derben Krystallen. Bei fractionirtem Einengen gelangt man sodann zu einer unbedeutenden Quantität eines Pikratgemisches und schliesslich zum reinen ψ -Tropinpikrat. Das zuerst ausgeschiedene Tropinpikrat ist nach ein- bis zwei-maligem Umkrystallisiren völlig rein und liefert bei der Zersetzung sofort krystallisirendes Tropin vom richtigen Schmelzpunkt. Insbesondere, um Gemische zu zerlegen, in denen Tropin überwog (bei mehreren Vorversuchen mit 5 g Tropin und 2 g ψ -Tropin), und um aus solchen reines Tropin zu gewinnen, fanden wir das Verfahren sehr zweckmässig, während es sich bei Gemengen von ungefähr gleichen Antheilen beider Alkamine empfehlen dürfte, eine rohe Fractio-

¹⁾ G. Ciamician u. P. Silber, diese Berichte 26, 2740.

²⁾ Diese Berichte 27, 2855.

³⁾ Es liegt uns natürlich fern, mit der Anwendung dieser Methode in das Arbeitsgebiet des Laboratoriums von Bologna einzudringen.

⁴⁾ Atti d. R. Acc. d. Lincei 1899. Rend. II. Sem., 141.

⁵⁾ Diese Berichte 31, 1202.

⁶⁾ A. Ladenburg, diese Berichte 16, 1408; G. Merling, diese Berichte 25, 3124; R. Willstätter, diese Berichte 30, 723.

nirung durch Destillation der Ueberführung in die Pikrate vorangehen zu lassen.

Ueber Tropinpikrat finden sich Angaben bei Kraut¹⁾ und bei Willstätter²⁾. Zur Ergänzung sei bemerkt, dass es längliche, trapezförmige oder sehr langgestreckte, sechseckige Tafeln bildet; es färbt sich über 270° dunkel und zersetzt sich bei ca. 275°, ohne zu schmelzen. In 100 Theilen Wasser lösen sich bei 16° 0.462 Theile, in der Siedehitze ist es ziemlich leicht löslich.

ψ -Tropinpikrat krystallisirt aus wässriger Lösung in sehr langen, spitzen Nadeln, die oft stahlfederähnlich gespalten sind, aus Alkohol in feinen, federartigen Gebilden; es beginnt, bei 245° sich zu zersetzen, und schmilzt bei 258—259° unter Aufschäumen. Bei 14° lösen sich 1.484 Theile in 100 Theilen Wasser; in siedendem Wasser ist es sehr leicht löslich.

0.1908 g Subst.: 24.9 ccn N (7.5°, 725 mm).

$C_{14}H_{18}O_2N_4$. Ber. N 15.14. Gef. N 15.09.

Tropin aus Tropinon.

Das für die Reductionsversuche angewandte Tropinon war durch Umkrystallisiren aus Petroläther gereinigt und zeigte den Schmp. 42°. Zur Orientirung über die Einwirkung von Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure auf Tropinon diene folgender Vorversuch:

10 g Tropinon lösten wir in 160 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.7) und trugen unter beständigem Umrühren bei —10° bis 0° langsam 20 g Zinkstaub (d. i. das Vierfache der berechneten Menge) ein; das nach längerem Digeriren isolirte Reductionsproduct, welches fast kein Tropinon mehr enthielt, wurde fractionirt. 50 pCt. der angewandten Menge ging bei 160—225° über, über 25 pCt. ungefähr bei dem Siedepunkt des Tropins (227—230°), dann stieg das Thermometer sofort über den Siedepunkt des ψ -Tropins hinaus, und es wurde nur noch eine geringe, hochsiedende, dicksyropöse Fraction aufgefangen, die bei sämtlichen Versuchen auftrat. Das Tropin war unrein und krystallisirte nicht; der Vorlauf bestand aus einem durch Destillation schwer zerlegbaren Gemisch von Tropan und Alkamin.

Bei Reduction in der Wärme stieg der Betrag der sauerstofffreien Base; bei Anwendung verdünnterer Jodwasserstoffsäure (30-proc.) blieb viel Tropinon unverändert; für die Bildung des Tropins erwiesen sich folgende Bedingungen und Isolirungsweisen als besonders günstig:

¹⁾ Ann. d. Chem. 137, 90.

²⁾ Diese Berichte 29, 399.

Die Lösung von 10 g Tropinon in 120 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.96 wird andauernd mit der Turbine gerührt und stets bei 0° gehalten; man trägt 20 g Zinkstaub in sehr kleinen Portionen im Verlauf einer Stunde ein; dabei wird die Flüssigkeit rasch farblos und es scheidet sich später ein krystallisirendes Jodzinkdoppelsalz ab. Da diese Ausscheidung nicht einheitlich ist, sondern ebenso wie die gelösten Antheile Tropan, Tropin u. A. enthält, verarbeitet man sie nicht getrennt, sondern versetzt nach 24 Stunden die Flüssigkeit unbekümmert um ungelöstes Zink mit einem grossen Ueberschuss concentrirter Alkalilauge und isolirt die Base durch sechs- bis acht-maliges Ausäthern. Das beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende Reductionsproduct befreit man am besten vollständig vom Tropan, indem man es in etwa der achtfachen Menge Wasser löst und (ohne Alkali hinzuzusetzen) Wasserdampf durchleitet, so lange die Flüssigkeit noch den Geruch des Hydrotropidins zeigt und eine Probe des Destillats sich noch beim Erwärmen trübt; unter diesen Umständen geht so gut wie ausschliesslich die sauerstofffreie Base über (1.5 — 2 g). Wenn die zurückbleibende Lösung noch unverändertes Tropinon enthält, das durch die Reduction von Silberlösung und die Phenylhydrazonbildung nachgewiesen wird, so entfernt man¹⁾ die letzten Antheile des Ketons durch Reduction mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung, weil anderenfalls das sehr schwer lösliche Tropinonpikrat sich dem Tropinopikrat beimengen würde. Nach erneuter Isolirung lässt sich die Base durch Destillation zerlegen in

1. eine Hauptfraction, die unscharf beim Siedepunkt des Tropius übergeht und nicht krystallisirt;
2. einen Nachlauf (fast ebenso viel), der aus wenig ψ -Tropin und höher molekularen syrupösen Producten besteht.

Als wir dann die unreine Tropinfraction, wie oben beschrieben, in das Pikrat verwandelten, erzielten wir nach dem Umkrystallisiren eine Ausbeute von 6.5 g reinem Pikrat und durch Zerlegung desselben sofort krystallinisch erstarrendes Tropin in einer Ausbeute von 25 pCt. der Theorie; indessen bleibt in Folge der unvermeidlichen Verluste die Ausbeute, die gewiss noch gesteigert werden kann, erheblich hinter dem Betrag der überhaupt entstandenen Substanz zurück. Das so erhaltene Tropin liess sich aus Ligroin oder besser aus einem Gemisch von Toluol und Ligroin umkrystallisiren und bildete dicke Tafeln vom Schmp. 62°; zur sicheren Bestätigung der Identität ver-

¹⁾ Statt dessen kann man auch vor der Isolirung den geringen Betrag von unangegriffenem Keton beseitigen, indem man die jodwasserstoffsäure Lösung zum Schluss im Wasserbad erhitzt, ev. unter nochmaligem Zusatz einer kleinen Menge Zinkstaub, bis kein Keton mehr nachweisbar ist.

glichen wir auch das goldchlorwasserstoffsäure und platinchlorwasserstoffsäure Salz mit den Angaben von A. Ladenburg¹⁾ und stellten die Uebereinstimmung fest. Das Erstere schmilzt bei 202°, Letzteres bei 198.5°. Zum Unterschied vom entsprechenden *ψ*-Tropinsalz ist das Platindoppelsalz krystallwasserfrei.

0.2393 g Sbst. (lufttrocken): 0.0676 g Pt.

$(C_8H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 28.18. Gef. Pt 28.25.

Tropan aus Tropinon.

Während unter den für die Tropinbildung günstigsten Reductionsbedingungen die Menge der sauerstofffreien Base sich nur auf etwa den fünften Theil der theoretisch möglichen Ausbeute beläuft, lässt sie sich leicht auf's Doppelte steigern, wenn man in etwas verdünnterer Lösung und namentlich unter gelinder Erwärmung arbeitet. Es sei indessen ausdrücklich erwähnt, dass die Bildung des Tropans bei sämtlichen Versuchen, auch bei -10° , zu beobachten war. Ausserdem entstand die Base ebenfalls, freilich nur in geringer Menge, beim Kochen von Tropinon mit Zinn und concentrirter Salzsäure.

Wir erwärmten die Lösung von 10 g Tropinon in 175 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.70 auf 50° und trugen 20 g Zinkstaub in etwa einer Stunde unter Umrühren mit der Turbine ein; dann wurde die Flüssigkeit im siedenden Wasserbad so lange erhitzt, bis der Zinkstaub gelöst war, was etwa zwei Stunden dauerte. Die beim Erkalten auskrystallisirende Jodzinkdoppelverbindung besteht zum grössten Theil aus dem Salz des Tropans; am zweckmässigsten isolirt man indessen das Amin so, wie im voranstehenden Abschnitt beschrieben, mit Hülfe von Wasserdampf; man gewinnt es auf diesem Wege sogleich frei von den sauerstoffhaltigen Basen. Bei der Destillation ging das Hydrotropidin, das sich in schwefelsaurer Lösung permanganatbeständig erwies, innerhalb weniger Grade über, bei $163-166^\circ$ (uncorr., der corr. Siedepunkt der Base ist 167°) in einer Ausbeute von 3.6 g (d. i. 40 pCt. der Theorie). Zur Identificirung haben wir das besonders charakteristische platinchlorwasserstoffsäure Salz dargestellt; es stimmte mit dem Salze eines nach der Methode von Ladenburg dargestellten Präparates überein.

Das Platindoppelsalz des Tropans wurde schon von Ladenburg²⁾ beschrieben, der indessen auf die charakteristische Erscheinung der Dimorphie nicht aufmerksam macht; sie unterscheidet sich von der Dimorphie des Tropidinsalzes dadurch, dass die labile Form bei gewöhnlicher Temperatur viel weniger beständig ist. Das in siedendem Wasser sehr leicht, in kaltem mässig lösliche Salz

¹⁾ Diese Berichte 24, 1628.

²⁾ Diese Berichte 16, 1408 und 20, 1648.

scheidet sich aus der warmen Lösung in hell orangeröthen, langen und sehr breiten Nadeln aus, die beim Abkühlen zerfallen und sich rasch in Aggregate annähernd quadratischer, rother Täfelchen verwandeln. Das Salz ist wasserfrei und schmilzt bei 219° unter Zersetzung.

0.2214 g Subst.: 0.0652 g Pt.

$(C_8H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 29.53. Gef. Pt 29.49.

Berichtigungen.

Jahrg. 88, Heft 3, S. 462, zwischen Zeile 21 u. 22 v. o. füge ein: »oder.«.

» 88, » 3, » 452, Z. 14 v. u. lies: »wurden mit einem Mol.-Gew. Furancarbonsäureester gemischt und mit einem . . . « statt: »wurden mit einem . . . «.

» 88, » 3, » 498, » 6 v. o. lies: »1-Phenyl-3-furpyrazolon« statt: »1-Phenyl-3-furyl-pyrazolon«.

» 88, » 3, » 494, » 15 v. o. lies: »Carpelan« statt »Corpelan«.

» 88, » 5, » 796, » 7 v. u. lies: »Secunden« statt »Stunden«.

Sitzung vom 23. April 1900.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende legt eine seitens des »Deutschen Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigenthums der Deutschen chemischen Gesellschaft zugestellte Einladung zum Besuche des am 14. und 15. Mai d. J. in Frankfurt a. M. stattfindenden

Deutschen Congresses für gewerblichen Rechtsschutz vor.

Der Vorsitzende begrüsst die der Sitzung beiwohnenden auswärtigen Mitglieder, Hr. Geheimrath Prof. Dr. Engler aus Karlsruhe i. B. und Hr. Prof. Dr. L. Berend aus Kiel.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Wendelstadt, Dr. H., Frankfurt;

Paterno, Prof. Dr. E., Rom;

Lieck, Dr. H., Aachen;

Annable, H. W. C., Keadby;

Knipscher, H. M., Edam;

Wackernagel, R., Berlin;

Kuffner, E., Wien;

Mellor, I. W., Manchester;

Deussen, Dr. E., Leipzig;

Wolf, Dr. K., Dresden;

Jäger, Dr. R., München.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Unruh, Max von, Halle a. S. (durch H. und E. Erdmann);

Palomaa, M. H., Mag. phil., Helsingfors, } (durch
Landw. Inst. } O. Aschan

Hällström, Joh. af, Mag. phil., Mustiala } und
(Finland), Univ.-Lab. } S. S. Sandelin).

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

191. A. Hilger und W. E. Dreyfus: Ueber Tragant. Ein Beitrag zur Kenntniss der Pflanzenschleime.

[Mittheilung aus dem Laboratorium f. angew. Chem. der Univers. München.]

(Eingegangen am 3. April; mitgetheilt in der Sitzung am 9. April von
Hrn. R. Wolfenstein.)

Die hauptsächlichsten Resultate dieser Arbeit sind von dem Einen von uns bereits am 20. September 1899 in der Nachmittags-sitzung der Abtheilung Pharmacie anlässlich der 71. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte mitgetheilt worden.

Seit den für die damalige Zeit klassischen Arbeiten von Schmidt: »Ueber Pflanzenschleim und Bassorin«¹⁾, ist unseres Wissens der Tragant, oder vielmehr das dem Tragant zu Grunde liegende »Bassorin« einer Neubearbeitung nicht unterworfen worden. Man hat das Bassorin zu den Polysacchariden von der Zusammensetzung $(C_8H_{10}O_4)_x$ gezählt. Giraud²⁾ findet, neben Anderem, in 100 Th. Tragant 8—10 Th. »Löslichen Gummi«. Pohl³⁾ findet, dass das Bassorin mit Ammoniumsulfat fällbar ist, und dass neben dem Bassorin nicht etwa noch Arabin in Lösung sei, wie vorher von Guérin-Vary⁴⁾ behauptet wurde. Pohl behauptet weiter, dass der Tragant ebenso wie arabisches Gummi löslich sei, aber schwer löslich etwa im Verhältniss 1:1000. Sandersleben⁵⁾, welcher den aus Tragant entstehenden Zucker als Arabinose erkannt hat, behauptet, dass das Tragantgummi bis etwa zur Hälfte aus Arabin-säure bestehe, wovon ein Theil in löslicher Form vorhanden sei.

Die sich vielfach widersprechenden Angaben veranlassten uns zunächst, eine Tragantsorte, den sogenannten »Fadentragant«, eingehend zu untersuchen und die anderen Sorten nur bei einzelnen speciellen Versuchen zum Vergleich heranzuziehen. — Während die Entstehung der Gummiarten durch rückschreitende Metamorphose der Zellmembran, also durch einen pathologischen Vorgang, bewiesen ist, so ist für den Tragant speciell festgestellt⁶⁾, dass derselbe durch Metamorphose der Membranen im Mark und den Markstrahlen hervor-geht und die Structurverhältnisse der Zellwände noch besitzt. Auch sind bei der Bildung die Stärkekörner, welche vorher in dem Gewebe

¹⁾ Ann. d. Chem. 51, 29.

²⁾ Compt. rend. 80, 477.

³⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 14.

⁴⁾ Ann. de chim. et de phys. 1832, 2. Serie, 49 Bd., S. 248.

⁵⁾ Sachsse's phytochem. Unters. I.

⁶⁾ Bot. Zeitschr. 1857, S. 32.

abgelagert waren, theilhaftig und in geringer Menge noch im Tragant erhalten. Es sind gerade diese Beimengungen, welche eine Charakterisirung des Bassorins erschweren.

Bei der Charakterisirung des Tragants handelt es sich weniger um die Farbe der verschiedenen Sorten, da dieselbe wesentlich, neben geringen Verunreinigungen, von dem Wassergehalt bedingt ist; sondern ausschlaggebend scheint die Entstehungsart zu sein. Die uns zur Verfügung stehenden Tragantsorten bestanden aus (No. 1) Fadentragant, im Handel auch als »Vernicelli« bezeichnet, von rein weisser Farbe und fadenförmiger Structur. Diese Varietät tritt aus Stichwunden heraus. No. 2 und No. 3 waren Blättertragante, aus künstlichen Einschnitten entstehend. Ersterer war beinahe rein weiss, Letzterer von braungelber Farbe. No. 4 und No. 5 bestanden aus gelblich gefärbten bis dunkelbraunen, klumpigen Stücken, welche freiwillig aus den Stämmen der strauchartigen Astragalusarten herausfliessen.

Zunächst ergaben die Aschenbestimmungen, dass mit der Zunahme des Wassergehaltes auch eine Zunahme der anorganischen Bestandtheile zu bemerken war. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Tragantsorten:	Wassergehalt:	Asche:
I	15.4 pCt.	3.1 pCt.
II	13.21 »	2.85 »
III	11.26 »	2.75 »
IV	9.58 »	2.72 »
V	9.42 »	2.68 »

Die Löslichkeit des Fadentragants betreffend wurde festgestellt, dass derselbe nur etwa 0.06 pCt. lösliche Beimengungen enthielt, und zwar, je nach den Versuchsbedingungen, mehr oder weniger Stärke, etwas Invertzucker und Chlorkalium. Es wurden für den Fadentragant 4 pCt. Cellulose und 2.975 pCt. Stärke gefunden.

Schleimsäure-Bestimmung.

Auf Grund der Beobachtungen von Guérin-Vary und Anderer¹⁾, nach welchen viele Pflanzenstoffe bei der Oxydation Schleimsäure geben, hat namentlich Berthelot schon 1860 für alle diese Fälle die Anwesenheit Galactose liefernder Gruppen als zweifellos hingestellt. Sämmtliche von uns untersuchten Tragantsorten lieferten bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure, welche, aus viel Wasser umkrystallisirt, zu Bündeln vereinigte Prismen lieferte, welche beim schnellen Erhitzen bei 213° schmolzen. Die quantitative Bestimmung nach der Methode von Tollens und Creydt ergab von 11.5—17 pCt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 4, 255.

Schleimsäure. In einer neulich veröffentlichten Arbeit von Widtsoc und Tollens¹⁾ haben die Verfasser nur »sehr kleine Mengen« von Schleimsäure aus ihrem Tragantextrakt erhalten. Nun haben ja diese Arbeit, als auch die Arbeiten von Widtsoc und Tollens ergeben, dass die Tragante verschiedenen Ursprungs recht verschieden zusammengesetzt sein können. Dass aber die Natur derart arbeiten sollte, dass sie einmal in fünf Fällen, von denen noch drei physiologisch von einander verschieden sind, Galactangruppen schaffen sollte, und dann wieder in fünf anderen untersuchten Fällen das Galactan ganz fehlen sollte, ist höchst sonderbar. Sämmtliche von uns untersuchten Tragantsorten dienen sogar den Practicanten des hiesigen Laboratoriums, welche sich mit Kohlehydraten beschäftigen, geradezu als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Schleimsäure, bezw. Furfurol. Die Resultate der Bestimmungen sind hier in einer Tabelle vereinigt; sie sind das Mittel von je drei Bestimmungen einer jeden Sorte:

Schleimsäure- resp. Galactose-Bestimmung:

Angewandte Menge je 5 g:			
Sorten	Charakteristik	Gefunden Schleimsäure	Galactose in pCt.
I.	Ausgewählter weisser Fadenragant	0.758	19.53
II.	Beinahe weisser Blätterragant	0.687	17.75
III.	Hellbrauner Blätterragant	0.583	15.06
IV.	Hellbraune Knollen in theilweise schraubenartig gewundenen Stücken, mit Rindenstückchen durchsetzt	0.8681	22.43
V.	Wallnussgrosse, braune, theilweise morgensternartig geformte Stücke mit Holztheilchen durchsetzt und von etwas bitterem Geschmack	0.8195	21.43

Furfurolbestimmung.

Die qualitative Untersuchung bestätigt die Angabe von Sandersleben's, dass der Tragant bei der Hydrolyse Pentosen liefert. Eine der besten Methoden zur Bestimmung der Pentosen beruht auf dem Principe, das beim Zersetzen derselben durch Säuren entstehende Furfurol in Form von Furfurolhydrizon zur Abscheidung

¹⁾ Diese Berichte 83, 132.

zu bringen. Dabei hat sich das gewichtsanalytische Verfahren von Chalmot und Tollens ¹⁾ als das Beste erwiesen. Wir haben nur das aus dem Fadentragant entstehende Furfurol isolirt und mittels der Reaction von Maquenne auf Methylfurfurol geprüft, jedoch kein Methylfurfurol nachweisen können. Wir müssen daher annehmen, dass im Fadentragant Methylpentosane nicht enthalten sind. Es wurden folgende Zahlen erhalten, wobei nur auf Furfurol Rücksicht genommen wurde:

Furfurol- resp. Arabinose-Bestimmung verschiedener Tragantsorten:

Sorte	Angewandte Menge je 5 g:			
	Menge des gef. Hydrazons	Gef. Furfurol	Furfurol in pCt.	Arabinose in pCt.
I	1.74	0.9082	18.07	42.03 ²⁾
II	1.5188	0.7915	15.83	36.71
III	1.458	0.7627	15.25	35.1
IV	1.355	0.7095	14.19	32.8
V	1.286	0.6481	12.96	29.96

Hydrolyse des Fadentragants.

Zwecks der hydrolytischen Spaltung des Fadentragants wurde ein Pfund des Pulvers mit 3 L 2-procentiger Schwefelsäure am aufsteigenden Kühler im kochenden Wasserbade etwa 30 Stunden lang erhitzt, hierauf von nicht in Lösung gegangenen Theilen abfiltrirt und mit frisch gefälltem Baryumcarbonat neutralisirt.

Nach dem Stehenlassen über Nacht an einem kühlen Orte wurde von dem abgesetzten schwefelsauren Baryum abfiltrirt und das klare, hellbraune Filtrat mit Methylalkohol versetzt. Dabei fiel ein feines, hellbraunes Pulver aus, welches abfiltrirt wurde und, wiederholt in Wasser gelöst und mit Alkohol wieder gefällt, schliesslich ein beinahe weisses Product darstellte. Dasselbe gab mit Jod keine Reaction und zeigte starke Rechtsdrehung. Alkalische Kupferlösung wurde selbst beim Kochen nicht reducirt. Verdünnte Gerbsäurelösung, ebenso Barytwasser, verursachte keine Fällung aus wässriger Lösung. Die Ausbeute der Substanz mag ungefähr 6 g betragen haben und konnte aus der Stärke dadurch herrühren, dass die Verzuckerung der Letzteren, die in der Technik unter den üblichen Versuchsbedingungen ja niemals eine vollständige ist, bei dem von uns angewandten Hydrolysirungsverfahren

¹⁾ Diese Berichte 24, 3579.

²⁾ Die Privatmittheilung des Einen von uns an Hrn. Prof. Tollens, nach welcher der Fadentragant eine 65 pCt. Arabinose entsprechende Furfurolausbeute liefern sollte, bezog sich auf vollständig wasserfreien Tragant, was damals übersehen wurde.

nur bis zum Achroodextrin fortgeschritten ist. Die von Achroodextrin befreite Zuckerlösung wurde mit Thierkohle wiederholt aufgekocht und schliesslich im Vacuum auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der noch etwas hellbraune Zucker wurde hierauf am aufsteigenden Kühler mit je 120 ccm etwa 80-procentigem Methylalkohol extrahirt und die Lösungen in Krystallisirschalen an einen kühlen Ort gestellt. Nach ungefähr drei Wochen zeigten sich in derjenigen Schale, welche den ersten Zuckerauszug enthielt, hellbraun gefärbte, zu Bündeln und Büscheln vereinigte Krystalle. Die Krystalle wurden entfernt, von der Mutterlauge abtropfen gelassen und mit Thierkohle und etwas Wasser von neuem aufgekocht. Nach wiederholter Behandlung mit Thierkohle und etwas Wasser erhielten wir eine klare Lösung, welche nach drei Tagen über Schwefelsäure im Vacuum hübsche weisse Prismen abschied, die gleichfalls zu Büscheln und Bündeln vereinigt waren. Der Zucker hatte einen Schmelzpunkt von etwa 158° , gab mit Phenylhydrazin ein citronengelbes Osazon, leicht löslich in Alkohol und Aether und beim schnellen Erhitzen bei ungefähr 158° schmelzend. Die spezifische Drehung des Zuckers war nach 4—5-stündigem Stehen $+103.6^{\circ}$. Die beobachtete spezifische Drehung der Arabinose ist $104.4-105^{\circ}$. Der Zucker ist somit beinahe reine Arabinose. Auch aus der zweiten Schale erhielten wir Krystalle, welche nach wiederholter Reinigung sich als Arabinose erwiesen. Es ist uns nicht gelungen, aus den Mutterlauge, trotz wiederholter Reinigung, eine andere Zuckerart zum Krystallisiren zu bringen. Auch konnten wir mit Phenylhydrazin keine Verbindung erhalten, welche uns sicheren Aufschluss gab. Es wurde deshalb der Syrup zur vollständigen Trockne eingedampft und zu Schleimsäure oxydirt. 5 g ergaben 2.026 g Schleimsäure, welche 52.4 pCt. Galactose entsprechen. Zuckersäure liess sich aus dem Gemisch nur in Spuren gewinnen. Ob neben Arabinose und Galactose noch eine dritte Zuckerart aus Fadentragant erhalten werden kann, lässt sich vorerst nicht entscheiden. Die Mittheilung von Ruff und Ollendorf¹⁾ über die Trennung der Arabinose von Galactose mittels Benzylphenylhydrazin, nach welcher das Arabinosebenzylphenylhydrazon sich durch seine Schwerlöslichkeit in 75-procentigem Alkohol von der entsprechenden Galactoseverbindung leicht trennen lässt, ist uns leider zu spät zugegangen.

Elementarzusammensetzung des Fadentragants.

Den Tragant unter die Polysaccharide von der procentualen Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_x$ zu rechnen, muss mindestens für den von uns untersuchten Fadentragant als irrthümlich bezeichnet werden.

¹⁾ Diese Berichte 22, 16.

Allerdings ist es uns nicht gelungen, das dem Tragant zu Grunde liegende Kohlehydrat als solches zu isoliren; aber nachdem man die Beimischungen quantitativ kennt, lässt sich aus der Analyse ein sicherer Schluss auf die Formel des bisher als »Bassorin« bekannten Körpers ziehen. Die Reinigung des Fadentragants wurde in der Weise durchgeführt, dass das Pulver in 75-procentigem Alkohol suspendirt wurde, welcher ungefähr 8 pCt. Salzsäure enthielt. Nach kräftigem Durchschütteln wurde das Pulver abfiltrirt und dieselbe Operation etwa dreimal wiederholt, das Pulver mit 75-procentigem Alkohol bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen und schliesslich in Liebig'schen Trockenröhren bei etwas über 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Der so gewonnene Körper enthielt 0.502 pCt. »fixe« Bestandtheile.

Die Substanz liess sich verhältnissmässig leicht constant erhalten, verglichen mit dem später beschriebenen »Oxybassorin«. Die Analysen sind auf aschenfreie Substanz umgerechnet.

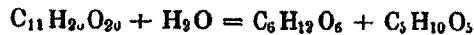
0.3114 g Sbst.: 0.482 g CO₂, 0.187 g H₂O. — 0.21184 g Sbst.: 0.3302 g CO₂, 0.1218 g H₂O. — 0.3644 g Sbst.: 0.5648 g CO₂, 0.2164 g H₂O.

C₁₁H₂₀O₁₀. Ber. C 42.30, H 6.42.

Gef. » 42.44, » 6.59.

Für den untersuchten Fadentragant wurden 4 pCt. Cellulose und 3 pCt. Stärke gefunden. Letztere Körper enthalten 44.8 pCt. Kohlenstoff und 6.17 pCt. Wasserstoff. Es kommen deshalb nur etwa 93 pCt. der analysirten Substanz für die Formel C₁₁H₂₀O₁₀ in Betracht. Da 93 pCt. des Körpers nach der Formel C₁₁H₂₀O₁₀ 42.3 pCt. Kohlenstoff und 6.42 pCt. Wasserstoff, und nach der Formel C₆H₁₀O₅ 44.4 pCt. Kohlenstoff und 6.17 pCt. Wasserstoff enthalten, so müssten sich deshalb bei der Analyse des Körpers, den wir unter der Hand hatten, im Mittel 42.475 pCt. Kohlenstoff und 6.4 pCt. Wasserstoff ergeben, was aber an der Zusammensetzung C₁₁H₂₀O₁₀ nichts ändern würde.

Wir begegnen einem Körper von derselben Zusammensetzung C₁₁H₂₀O₁₀ im Gebiete der Polysaccharide, beobachtet von E. v. Lippmann¹⁾, dem Galactoaraban, der die grösste Aehnlichkeit mit Tragant zu haben scheint, beim Kochen mit Säuren Furfurol liefert, bei der Oxydation Schleimsäure und bei der Hydrolyse gemäss der Gleichung:



in Galactose und Arabinose zerfällt.

Einwirkung von Kalilauge auf Fadentragant in der Kälte.

Der Lösung und Gelbfärbung des Tragants durch Alkalilauge thut das deutsche Arzneibuch Erwähnung. Doch ist dies kein Cha-

¹⁾ Diese Berichte 23, 3564 und Z. 41, 182.

rakteristicum des Tragants, da beinahe alle Polysaccharide bei längerer Einwirkung von starker Alkalilauge weitgehende Veränderungen erleiden, meistens unter Gelbfärbung. Es wurde dabei nur Einwirkung in der Kälte in Betracht gezogen, da die Producte, welche nach einmaligem Aufkochen entstehen, sich als chemisch identisch erwiesen haben mit denjenigen, welche man nach längerer Einwirkung von starker Kalilauge in der Kälte erhält. Doch enthielten die nach letzterer Methode gewonnenen Producte viel weniger Verunreinigungen. Es war zunächst nöthig, den Tragant so gut als möglich nach der früher eingeschlagenen Methode zu reinigen. Dabei gelang es schliesslich, einen Körper von 0.3 pCt. anorganischen Bestandtheilen zu erhalten. Um eine vollständig homogene Lösung zu erhalten, ist es nöthig, das gereinigte Tragantpulver ungefähr im Verhältniss von 40 g Pulver zu einem Liter 35-procentiger Kalilauge etwa 2—3 Tage unter öfterem Umschütteln in Mischocylindern stehen zu lassen. Es entsteht nach und nach eine beinahe klare, orangegelbe Lösung, die sich mit Wasser und verdünnten Säuren zu einer farblosen Flüssigkeit verdünnen lässt, die beim Kochen wiederum orangegelb gefärbt wird. Dabei wird die im Tragant enthaltene Cellulose nur wenig angegriffen und wenn man verdünnt und einige Zeit stehen lässt, kann die erhaltene Lösung durch Glaswolle filtrirt und durch wiederholtes Filtriren von nicht in Lösung gegangenen Theilen befreit werden. Die klare Lösung wurde alsdann mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction neutralisirt. Der Grund, weshalb wir nicht aus der alkalischen Lösung direct mit Alkohol ausfällten, war der, dass nach letzterer Methode erhaltene Producte nach wochenlangem Auswaschen nicht frei von Kali zu erhalten waren. Die nach der Neutralisation klare, farblose Lösung wurde sofort mit Alkohol im Ueberschuss versetzt, worauf ein fadenförmiges Gerinnsel herausfällt, welches nach längerem Schütteln mit 75-procentigem Alkohol schneeweiss wird und sich zusammenballt. Eine Befreiung dieses Niederschlages von Kaliumacetat und Essigsäure gelingt aber sehr schlecht. Wenn man aber den so erhaltenen feuchten Niederschlag in Wasser löst, womöglich in der Wärme, und alsdann Alkohol in kleinen Portionen zugiebt, erhält man einen weissen, feinflockigen Niederschlag, der zur völligen Entfernung von Kaliumacetat und Essigsäure mit 75-procentigem Alkohol von etwa 20° ausgewaschen wurde. Das auf diese Weise erhaltene Product ist wasser- und säure-löslich, auch löslich in etwa 25-procentigem Alkohol, ganz unlöslich in reinem Alkohol. Beim Trocknen im Exsiccator über Aetzkali (etwa 10 Wochen) blieb das Product schneeweiss und bildete dann eine leichte, lose zusammenhängende Masse, Magnesia alba sehr ähnlich, nicht un schwer zerreiblich zu einem lockeren, weissen Pulver.

Die klare Lösung des ursprünglichen Fadentragants konnte in ihrem optischen Verhalten kein Interesse bieten, da die 0.06 pCt. löslichen Bestandtheile nur Verunreinigungen sind, und eine Lösung der eigentlichen Tragantsubstanz nicht zu erhalten ist. Da zeigte sich nun, dass das neue Product das polarisirte Licht stark nach rechts drehte. Während Tragantschleim Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht reducirt, besonders nachdem er von dem Invertzucker gereinigt ist, reducirt der neue Körper dieselbe nach ganz kurzem Kochen. Ammoniakalische Silberlösung, die vom Tragant beim Kochen reducirt wird, wird von dem neuen Körper viel schneller reducirt unter Spiegelbildung. Soldaini's Reagens auf Monosaccharide wird von Tragant nicht reducirt, von dem neuen Product in der Wärme sehr leicht. Fuchsin-schweflige Säure wird dagegen nicht geröthet.

Weitere Versuche ergaben, dass die Kaliumverbindung des neuen Körpers vorlag. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper in nicht zu viel heissem Wasser zu einer dünnen, schleimähnlichen Flüssigkeit gelöst, welche sich durch Faltenfilter leicht krystallklar filtriren liess, wobei eine kleine Menge noch nicht veränderter Producte auf dem Filter zurückblieb. Die so erhaltene Lösung war sehr beständig und zeigte sich gegen Lakmus und Pflanzenfarbstoffe überhaupt indifferent. Es wurde wieder mit Alkohol in kleinen Portionen versetzt, der Niederschlag ausgewaschen und wieder in Wasser gelöst. Diese Operation des Lösens, Filtrirens und Ausfällens wurde noch einige Male wiederholt und das Product schliesslich, wie früher angegeben, getrocknet.

Wenn man für das dem Tragant zu Grunde liegende Polysaccharid der Formel $(C_{11}H_{20}O_{10})$ den Namen »Bassorin« beibehalten will, so möchten wir den neuen Körper und seine Verbindungen »Oxy-Bassorin« nennen.

Das Oxy-Bassorinkalium wurde durch Jod-Jodkalium-Lösung nicht gebläut, während ja das Ausgangsmaterial bis zu 3 pCt. Stärke enthielt. Mit Jod-Jodkalium-Lösung und Alkali giebt das Oxybassorin wie das Bassorin Jodoformreaction. Das vollständig lufttrockne Oxybassorinkalium ist löslich in Wasser, Alkalilauge, verdünnten Mineralsäuren, schwer löslich in verdünnter Essigsäure, ganz unlöslich in Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure geht der Körper farblos in Lösung, und erst nach längerem Stehen zeigt sich allmählich eine Bräunung, während Bassorin in concentrirter Schwefelsäure quillt unter darauffolgender schneller Verkohlung. Die mineral-sauren, einigermaassen concentrirten Lösungen des Oxybassorinkaliums gaben nach einiger Zeit, oder wenn man die heisse Lösung schnell abkühlte, einen feinen, schlammigen Niederschlag; dasselbe Verhalten zeigt die essigsaure Lösung der feuchten Substanz und die

mineralsauren Lösungen der wasserunlöslichen Oxybassorinverbindungen. Diese Niederschläge erwiesen sich als identisch mit dem flockigen Niederschlag, den man erhält, wenn man die ursprüngliche alkalische Lösung mit Eisessig versetzt oder wenn man die, wie oben erwähnt, durch Neutralisation mit verdünnter Essigsäure farblos gewordene Lösung längere Zeit stehen lässt. Hierdurch lässt sich auch der scheinbare Widerspruch der Unlöslichkeit der trocknen Kaliumverbindung in Essigsäure mit der Darstellung der Verbindung aus essigsaurer Lösung erklären. Wenn man nämlich die alkalische Lösung mit Eisessig versetzt, so resultirt ein auch in der Hitze im Fällungsmittel ganz unlöslicher Niederschlag, versetzt man dagegen allmählich mit verdünnter Essigsäure, wie es bei der Darstellung geschehen, so bleibt die Lösung klar, und wenn man alsdann sofort mit Alkohol versetzt, fällt die Kaliumverbindung aus. Lässt man dagegen die essigsaurer Lösung noch ungefähr eine halbe Stunde stehen, so tritt eine Trübung ein, welche beim Erwärmen wieder verschwindet; beim Abkühlen aber bildet sich wieder ein Niederschlag. Die mineralsaure Lösung des Oxybassorinkaliums zeigt dasselbe Verhalten, nur tritt die Trübung noch früher ein. Alle diese Niederschläge sind im feuchten Zustande wasserlöslich, werden aber getrocknet ganz unlöslich, mit Ausnahme der Alkaliverbindungen, welche auch im trocknen Zustande löslich sind. Es haben sich diese Niederschläge als das reine Oxybassorin erwiesen. Man kann annehmen, dass in Folge der eigenartigen starken Bindung des Metalles unmittelbar nach dem Neutralisiren mit verdünnter Essigsäure in der Flüssigkeit die Kaliumverbindung des Oxybassorins mit xH_2O enthalten ist, dass aber beim Versetzen mit Alkohol (es bedarf dessen nur wenig) eine Verbindung ausfällt mit weniger Wasser, die aber immer noch etwas löslich ist in ganz verdünnter Essigsäure, beim Trocknen aber den ganzen Wassergehalt verliert und nun ganz unlöslich wird selbst in verdünnter Essigsäure, dagegen ihre Löslichkeit in Wasser und Mineralsäuren beibehält. Versetzt man dagegen die alkalische Lösung mit Eisessig, so wird der Verbindung das Metall sowohl als auch ein grosser Theil des Wassers entzogen, und es resultirt das reine Oxybassorin, das zwar in Folge seines geringen Wassergehaltes noch etwas wasserlöslich ist, lufttrocken aber gegen alle Lösungsmittel, mit Ausnahme starker Alkalilauge, sich indifferent verhält. Das Oxybassorin zeigt somit das Verhalten eines echten Colloïdes, nämlich die Eigenschaft, durch scheinbar ganz unbedeutende Anlässe, wie z. B. durch Wasserverlust und Eintrocknen, in eine ganz unlösliche Verbindung überzugehen¹⁾.

¹⁾ Franz Hofmeister, Zeitschr. für physiol. Chemie 1-4, 165.

Aus der wässrigen Lösung des Oxybassorinalkaliums wurden durch beinahe alle Metallsalzlösungen schwer lösliche Verbindungen ausgefällt. Ausnahmen sind das Magnesium, Zinn, Gold, Quecksilberoxydsalz in Form von Sublimatlösung, sowie die Metalle der achten Gruppe des periodischen Systems. Es war fraglich, ob das Oxybassorin, welches den Charakter einer Säure hat, ein constantes Sättigungsvermögen besitze. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass dies in der That so ist, und dass die Metalle in einer Weise gebunden sind, dass deren Nachweis und Bestimmung auf gewöhnliche Weise nur in den seltensten Fällen gelingt. Die unlöslichen Metalloxydverbindungen lassen sich sehr leicht darstellen und reinigen. Man hat nur nöthig, die Oxybassorinkaliumlösung in der Kälte mit den entsprechenden Metallsalzlösungen zu versetzen, wodurch die unlösliche Metallverbindung gefällt wird. Die erhaltenen Niederschläge wurden mit heissem Wasser ausgewaschen und das Wasser durch absoluten Alkohol verdrängt. So leicht die Darstellung der Verbindungen ist, so schwer gestaltete sich die Vorbereitung derselben zur Elementaranalyse. Es gelingt nicht, die Körper bei 100° zu trocknen und constant zu erhalten, sondern sie erleiden schon theilweise unter 100° eine Zersetzung (wahrscheinlich durch Wasserabspaltung am Araban-Ende) derart, dass sie beim Kochen mit Wasser oder beim Ueberschichten mit verdünnter kalter Salzsäure oder Schwefelsäure Furfurol abgeben, nachweisbar durch einen mit Anilinacetat getränkten Papierstreifen. Es gelang nur auf folgende Weise, die Körper für die Analyse brauchbar zu erhalten. Man trocknet bei 60—70° auf dem Biscuitteller etwa 2—3 Stunden, wodurch die Producte sehr spröde werden und sich dann leicht zu einem feinen Pulver zerreiben lassen. Die für die Analyse nöthige Substanzmenge wurde alsdann in gewogenen Platinschiffchen über Phosphorsäureanhydrid im Vacuum etwa 2—3 Tage gehalten und alsdann schnell gewogen, da die Substanzen im Wägekasten Feuchtigkeit aufnehmen. Nachdem 2—3 Wägungen constantes Gewicht ergeben hatten, wobei auf Schwankungen von 1 mg keine Rücksicht genommen werden konnte, wurde die Substanz abermals zwei Stunden im Exsiccator gehalten und alsdann, ohne nochmals zu wägen, schnell in das bereits am entgegengesetzten Ende glühende Rohr gebracht. Es gelang auf diese Weise, einigermaassen befriedigende Resultate zu erzielen.

Experimentelles.

Oxybassorinkalium: Die Substanz lässt sich leicht in der Platinschale veraschen; die Asche wurde mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht und das Kalium als Sulfat bestimmt.



Ber. K 10.89,

C 36.86.

Gef. » 11.05, 11.07, 9.96, 11.50, » 36.85, 36.25, 36.55, 36.00.

Ber. H 5.30.

Gef. » 5.55, 5.65, 5.07, 5.80.

Im Mittel gefunden: K 10.97, C 36.41, H 5.51.

Oxybassorinkupfer: Die Oxybassorinkaliumlösung giebt, mit reinster Kupfersulfatlösung versetzt, einen blaugrünen, gallertartigen Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen oder Umrühren zusammenballt.

Derselbe wurde auf ein Filter gebracht, mit heissem Wasser ausgewaschen, hierauf in einer Schale zerrieben, wieder auf ein Filter gebracht und abermals mit heissem Wasser ausgewaschen, hierauf mit kaltem Wasser behandelt, bis Kupfer oder Schwefelsäure im Filtrat nicht mehr nachzuweisen waren. Nach Behandlung mit absolutem Alkohol wurde, wie vorher beschrieben, getrocknet. Die blaugrüne Verbindung wird bei 70–80° rein grün, löst sich in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure mit kaum bemerkbarer Farbe, nicht in Essigsäure; mit Ammoniak übersättigt, zeigt die mineralische Lösung die Gegenwart des Kupfers mit nur schwachblauer Farbe an. Ammoniak löst die Substanz mit tiefblauer Farbe. Aus der salzsauren Lösung scheidet Schwefelwasserstoff weder in der Kälte noch in der Wärme Schwefelkupfer aus, sondern erzeugt nur eine blaugrüne Lösung, welche auch beim starken Verdünnen oder nach längerem Kochen Schwefelkupfer nicht fallen lässt. Die trockne Verbindung wurde im Platintiegel im Sauerstoffstrom verascht und als Kupferoxyd gewogen, hierauf das Kupferoxyd in Salzsäure aufgenommen, Schwefelkupfer ausgefällt und als Cu_2S bestimmt. Die Differenz zwischen der in Cu_2S und CuO enthaltenen Menge Kupfer ergab geringe Mengen von Verunreinigungen, welche in Abzug gebracht wurden.



Ber. Cu 9.05,

C 37.68.

Gef. » 9.37, 8.97, 9.95, 9.03, » 37.26, 37.04, 37.39, 37.35.

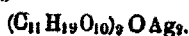
Ber. H 5.42.

Gef. » 5.44, 5.56, 5.75, 5.65.

Im Mittel gefunden: Cu 9.88, C 37.25, H 5.6.

Oxybassorinsilber: Die Silberverbindung fällt auf Zusatz von Silbernitratlösung zur Oxybassorinkaliumlösung sofort aus als farblose, bläulich fluorescirende, beinahe feste Gallerte. Mit dem Pastill zerrieben und auf ein Filter gebracht, lässt sie sich mit heissem Wasser nur unter Substanzverlust auswaschen, da sie im heissen Wasser etwas löslich ist und auch die Löslichkeit nach dem Trocknen beibehält. In kaltem Wasser ist die Verbindung löslich genug, dass man im Filtrat immer Silber nachweisen kann. Es wurde daher so lange mit

heissem Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat keine Salpetersäure mehr nachzuweisen war, hierauf das Wasser durch Alkohol verdrängt und auf die übliche Weise getrocknet. Die Verbindung ist lichtempfindlich und stellt im trocknen Zustande ein bräunliches, flimmerndes Pulver dar, löslich in kalter Alkalilauge und Ammoniak unter geringer Bräunung. Die alkalische Lösung wird durch Formaldehyd geschwärzt, aber erst nach 3—4-tägigem Stehen fällt etwas Silber schwammig aus; giebt man aber nur ein wenig Alkohol hinzu, so fällt das Silber sofort schwammig aus. Die Verbindung ist löslich in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure, trübt sich etwas beim Zusatz von Salzsäure, wird jedoch beim Erwärmen wieder klar. Rhodanammonium, Chromat etc. geben keine Fällung, ebenso bleibt die ammoniakalische Lösung klar auf Zusatz von Salzsäure. Die mineral-saure Lösung lässt nach etwa halbtündigem Stehen wie die Kupferverbindung Oxybassorin fallen. Das Pulver wurde zur Silberbestimmung im Glühchälchen verascht, in Salpetersäure gelöst und mit $\frac{1}{10}$ -Rhodan-ammonium bestimmt; die Verbrennung wurde im Porzellanschiffchen vorgenommen.



Ber. Ag 25.27, C 30.91, H 4.45,
Gef. » 25.5, 25.48, 25.36, » 30.74, 30.55, 30.68, » 4.65, 4.63, 4.55.

Im Mittel gefunden: Ag 25.4, C 30.66, H 4.61.

Es wurden ferner Oxybassorinbaryum und Oxybassorin-quecksilberoxydul dargestellt und analysirt und unsere Resultate bestätigt.

Oxybassorin: Versetzt man die ursprüngliche alkalische Lösung mit Eisessig, so erhält man einen flockigen Niederschlag, der sich identisch erweist mit dem schlammigen Niederschlag aus der sauren Lösung der Metallverbindungen. Das Oxybassorin ist getrocknet eine gelbliche, harte und hornartige Masse, die sich nur schwierig pulverisiren lässt. Schon unter 100° getrocknet bräunt sich die Substanz stark. Das Oxybassorin ist nur löslich in warmer Alkalilauge, in kalter Lauge nur ganz wenig. Die Verbindung ist äusserst hygroskopisch und lässt sich schwer constant erhalten. Der Körper quillt nicht im Wasser wie das Bassorin.

Resultate der Elementaranalyse:



Ber. C 41.25, H 6.25.
Gef. » 40.9, 41.04, 41.4, 40.85, 40.25, 40.9, » 6.15, 6.4, 6.65, 6.3, 46.2, 6.32.

Im Mittel gefunden: C 40.86, H 46.37.

Während im Bassorin Wasserstoff zu Sauerstoff im Verhältniss von 1:8 enthalten ist, wurde für das Oxybassorin 1:8.4 berechnet. Die Analyse ergab nur 1:8.3. Leider ist es in Folge der hygro-

skopischen Natur der Substanz nicht möglich gewesen, bessere Analysenresultate zu erhalten.

Trotz des ausgeprägten Säurecharakters des Oxybassorins ist wohl anzunehmen, dass die Verbindung keine Carboxylgruppen enthält. Wollte man Carboxylgruppen im Oxybassorin annehmen, so müssten auf 22 Kohlenstoffatome mindestens 2 Carboxylgruppen kommen. Eine derartige Verbindung müsste aber Wasserstoff zu Sauerstoff im Verhältniss von 1:9.66 enthalten, was wohl die Elementaranalyse gezeigt haben würde.

Behandelt man die alkalische Lösung des Oxybassorins mit Natriumamalgam, so entsteht eine nicht reducirende, optisch-inactive Verbindung, welche sich durch bedeutende Löslichkeit in Alkohol auszeichnet und noch zu untersuchen ist.

Versuche, welche angestellt wurden, das Molekulargewicht des Oxybassorinkaliums in Wasser als Lösungsmittel mit dem verbesserten Beckmann'schen Apparat (Siedemethode) zu bestimmen, haben zu keinem Resultate geführt, da die Siedepunkterhöhung eine nur geringe war. Es ist deshalb auch die Lösung des Oxybassorinkaliums keine chemische, sondern mechanische, was übrigens mit dem colloidalen Charakter des Oxybassorins übereinstimmt.

Als hauptsächlichste Resultate der vorliegenden Arbeit möchten wir folgende Punkte zusammenfassend anführen:

I. Die Tragante verschiedenen Ursprungs sind verschieden zusammengesetzt.

II. Die Quantität der Spaltungsproducte, welche bei der Hydrolyse auftreten, ist bei verschiedenen Tragantsorten verschieden.

III. Die künstlich durch Einschnitte erzeugten Tragantsorten enthalten in grösseren Mengen Wasser und Mineralsalze.

IV. Neben Mineralbestandtheilen, Wasser, Stärke und Cellulose enthält der Fadentragant ein Polysaccharid, Bassorin, welches als vollständig unlöslich bezeichnet werden muss, aber kein Arabin.

V. Der Fadentragant giebt bei der Hydrolysirung ein Gemisch verschiedener Zucker, von denen Galactose und Arabinose nachgewiesen sind.

VI. Das Bassorin hat die Zusammensetzung $(C_{11}H_{20}O_{10})_x$.

VII. Durch kalte 30—40-procentige Alkalilauge wird das Bassorin in Oxybassorin verwandelt von der Zusammensetzung $(C_{11}H_{20}O_{10})_2O$.

VIII. Das Oxybassorin ist ebenfalls nur in starker Alkalilauge löslich; das lösliche Kaliumsalz hat den Charakter eines einfachen Zuckers, ist rechtsdrehend und bildet mit den meisten Metallen unlösliche Verbindungen.

IX. Durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung wird das Oxybassorin in einen nicht reducirenden, optisch-inactiven Körper übergeführt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

192. Emil Fromm: Ueber Sadebaumöl (Oleum Sabinæ).

(II. Mittheilung¹⁾.)

[Mittheilung aus der medicinischen Abtheilung des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 9. April.)

Dumas²⁾ hat aus Sadebaumöl ein Terpen vom Sdp. 155—161° dargestellt und analysirt, welches Grünling³⁾ zu Terephtalsäure und Terebinsäure oxydirt hat. Diese Angaben würden wohl auf Pinen hinweisen; da indessen Sadebaumöl vielfach mit Terpentinöl verfälscht wird, bezweifeln E. Gildemeister und Fr. Hoffmann⁴⁾ deren Richtigkeit, um so mehr, als sie annehmen, dass reines Sadebaumöl grössere Mengen unter 175° siedender Bestandtheile nicht enthielte. Unter 200° sollen nach Umney⁵⁾ höchstens 25 pCt. des Oeles übergehen.

Das Vorkommen verseifbarer Antheile haben Schimmel & Co.⁶⁾ beobachtet. In einer ersten Mittheilung¹⁾ ist gezeigt worden, dass diese verseifbaren Antheile die Ester der Essigsäure und höher siedender Säuren und eines Alkohols, $C_{10}H_{15}.OH$, des Sabinols, sind. Sabinol wurde in eben dieser Mittheilung als ungesättigte Verbindung erkannt und zu α -Tanacetogendicarbonsäure und weiter zu einer einbasischen Säure $C_8H_{14}O_2$ abgebaut. Wallach⁷⁾ hat endlich in den höchstsiedenden Fractionen des Sadebaumöles das Cadinen, $C_{15}H_{24}$, aufgefunden.

Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche haben ein eingehenderes Studium der Bestandtheile des Sadebaumöles zum Zweck und sollen in drei Abschnitten behandelt werden, deren erster sich mit dem Terpen, deren zweiter sich mit dem Sabinol und dessen Abbau und deren letzter sich mit den Säuren des Sadebaumöles beschäftigt.

Das Sadebaumöl wurde für diese Versuche von der Firma Schimmel & Co. in bekannter Liebenswürdigkeit zur Verfügung ge-

¹⁾ Vgl. diese Berichte 31, 2025. ²⁾ Ann. d. Chem. 15, 159.

³⁾ Beitr. z. Kenntn. d. Terpene, Inaug.-Diss. Strassburg 1875: vgl. auch Levy; diese Berichte 18, 3206.

⁴⁾ Die ätherischen Oele. Berlin 1899, S. 354.

⁵⁾ Pharm. Journ. London III, 25, 1045.

⁶⁾ Geschäftsbericht October 1895, 39. ⁷⁾ Ann. d. Chem. 238, 82.

stellt; die Firma bürgt für Qualität und Reinheit des Productes. Zur Isolirung der zu untersuchenden Producte wurde das Oel mit der empirisch gefundenen Menge Kalilauge (Verseifungszahl) und eben so viel Alkohol, als zur klaren Lösung gerade nöthig ist, 20 Minuten unter Rückfluss erhitzt und so verseift. Das Product dieser Verseifung wurde direct mit Wasserdampf destillirt. Im Rückstand verbleiben die Säuren des Oeles, an Kalium gebunden, und mässige Mengen eines braunen Harzes. In das Dampfdestillat gehen, ausser dem Alkohol, das Terpen, Sabinol und Cadinen über und schwimmen als ein hellgrün gefärbtes Oel auf dem Destillationswasser.

Von diesem Oel werden aus 1 kg Sadebaumöl ca. 850 g erhalten.

I.

Das Terpen.

Die oben erwähnte Ansicht von E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, nach welcher Sadebaumöl nur geringe Mengen unter 175° siedender Producte enthalten soll, ist irrig. Zur Gewinnung des Terpens wurde das Dampfdestillat (850 g aus 1 kg Sadebaumöl) an einer Colonne fractionirt. Alles über 195° Siedende wurde zur Gewinnung des Sabinols bei Seite gestellt, die unter 195° siedenden Antheile aber wurden mit Wasser gewaschen und dann abermals wiederholt an der Colonne fractionirt. Nun erhielt man bei

der ersten Fractionirung 300 g unter 175° siedendes Product

» zweiten » 270 » » 170° » »

» dritten » 235 » » 165° » »

sodass man wohl annehmen darf, dass das Sabinaöl 25 pCt. an Terpen enthält. Durch sehr häufiges Fractioniren, zuletzt über Natrium, sinkt der Siedepunkt des Terpens noch unter 160° und man erhält so ein bei 158° siedendes Product $C_{10}H_{16}$:

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.3, H 11.7.

Gef. » 88.98, » 10.89.

Eine Identificirung des Terpens ist noch nicht geglückt. Vorläufige Versuche, ein Nitrosochlorid nach der Vorschrift von Wallach¹⁾ darzustellen, oder eine Hydratation nach Bertram und Walbaum²⁾ zu bewirken, hatten einstweilen negativen Erfolg.

II. E. Fromm und W. Lischke:

Sabinol und α -Tanacetogendicarbonsäure, deren Abbau und Constitution.

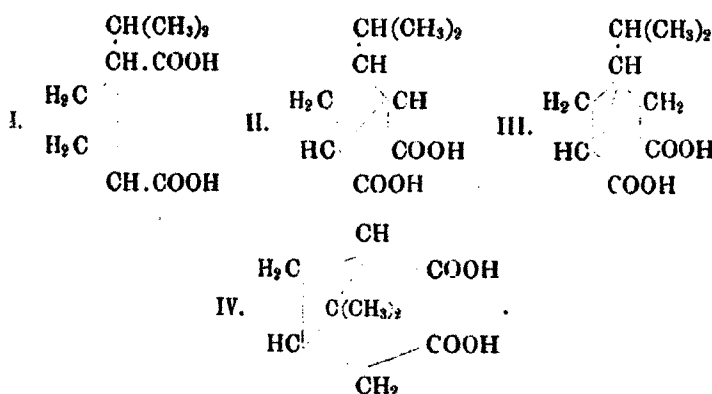
In einer früher erschienenen Abhandlung³⁾ ist gezeigt worden, dass Sabinol ein ungesättigter Alkohol $C_{10}H_{15}.OH$ ist, welcher durch

¹⁾ Ann. d. Chem. 245, 251 und 253, 251.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 49. 1. ³⁾ Diese Berichte 31, 2026.

Oxydation, mittels neutraler Kaliumpermanganatlösung in die zwei-basische Säure $C_9H_{16}O_4$ übergeführt werden kann. Diese letztgenannte Säure erweist sich als identisch mit der α -Tanacetogendicarbonensäure, welche Semmler¹⁾ durch Oxydation der Tanacetocarbonsäure mittels Brom und Natronlauge erhalten hat. Die α -Tanacetogendicarbonensäure entsteht aus dem Sabinol glatt und quantitativ in der Kälte und enthält noch 9 von den 10 Kohlenstoffatomen des Alkohols; es muss also die Formel der Tanacetogendicarbonensäure als die Grundlage für die Formel des Sabinols betrachtet werden.

Für die Formel der α -Tanacetogendicarbonensäure sind bisher hauptsächlich maassgebend gewesen ihre Entstehung aus der Tanacetocarbonsäure, ihre Fähigkeit, bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein inneres beständiges Anhydrid zu bilden, und endlich ihr Abbau zu Isopropylbernsteinsäure bei der Kalischmelze. Semmler hat dieser Säure²⁾ zuerst die Formel I zugeschrieben, später jedoch in Gemeinschaft mit Tiemann³⁾ der Formel II den Vorzug gegeben, am in neuester Zeit⁴⁾ eine Tanacetonformel aufzustellen, aus welcher sich für die α -Tanacetogendicarbonensäure die Formel III ableiten lässt.



Eine Formel IV für diese Säure ergibt sich endlich aus der Ansicht von Georg Wagner und Georg Ertchikowski⁵⁾ über die Formel des Thujons (Tanacetons). Da die Tanacetogendicarbonensäure leicht und reichlich aus Sabinol zu erhalten ist, so haben wir uns grössere

¹⁾ Diese Berichte 25, 3348.

²⁾ Diese Berichte 25, 3349.

³⁾ Diese Berichte 30, 431.

⁴⁾ Diese Berichte 33, 277.

⁵⁾ Diese Berichte 29, 885.

Mengen derselben dargestellt, um durch ein eingehenderes Studium des Abbaues neue Thatsachen beizubringen, welche eine endgültige Entscheidung der Frage nach der Formel der Dicarbonsäure näher rücken sollten. Bei diesem Abbau sind wir von der a. a. O. bereits veröffentlichten Beobachtung ausgegangen, dass die α -Tanacetogendicarbonsäure beim Erhitzen über 200° Kohlensäure verliert und in die einbasische Säure $C_8H_{14}O_2$ übergeht. Als wir diese Zersetzung wiederholt vor sich gehen liessen, konnten wir die frühere Beobachtung dahin ergänzen, dass beim Erhitzen der Tanacetogendicarbonsäure auf 200° und darüber, ausser der eben erwähnten Säure, auch eine neutrale Substanz, ein Lacton, wie sich später zeigte, von genau derselben Zusammensetzung $C_8H_{14}O_2$ entsteht. Durch geeignete Behandlung mit Sodalösung und mit Barytwasser wurden die beiden Substanzen von einander getrennt und dann näher untersucht.

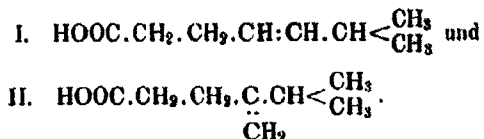
Die Säure $C_8H_{14}O_2$ konnte aus der α -Tanacetodicarbonsäure, $C_8H_{14}O_4$, durch glatte Abspaltung von Kohlensäure entstanden sein, ohne weitere Aenderung in der Constitution, es konnte aber auch, in Ansehung der hohen Zersetzungstemperatur, eine Verschiebung der Bindung stattgefunden haben. Zwei Versuche zeigten sofort, dass in der That eine solche Bindungsverschiebung stattgehabt hatte. Während die Dicarbonsäure bei der Kalischmelze Pimelinsäure (Isopropylbernsteinsäure) liefert, erhält man bei derselben Reaction mit der Monocarbonsäure keine Spur von Pimelinsäure. Die α -Tanacetogendicarbonsäure entsteht ferner in alkalischer 5-procentiger Permanganatlösung und ist gegen diese Lösung in der Kälte beständig, kann demnach eine Aethylenbindung nicht enthalten; die neue, einbasische Säure $C_8H_{14}O_2$ ist aber gegen kalte, verdünnte Permanganatlösung unbeständig und also ungesättigt.

Fittig und Weil haben¹⁾ zwei ungesättigte Säuren $C_8H_{14}O_2$ beschrieben, nämlich die $\beta\gamma$ -Isoctensäure und die $\alpha\beta$ -Isoctensäure, deren Erstere bei $231-233^\circ$, deren Letztere bei $239-240^\circ$ siedet. Da unsere Säure $C_8H_{14}O_2$ einen Sdp. von 232° zeigt, so schien es von Anfang an nicht ganz unwahrscheinlich, dass dieselbe mit der $\beta\gamma$ -Säure von Fittig identisch sein könne.

Aus der Oxydation unserer ungesättigten Säure ergab sich indessen alsbald, dass derselben keineswegs die Formel einer $\beta\gamma$ -Isoctensäure, $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, zukommen könne. Als nämlich eine grössere Menge dieser Säure mit kalter 5-procentiger Permanganatlösung bis zum Bestehenbleiben der rothen Farbe oxydirt

¹⁾ Ann. d. Chem. 283, 279.

wurde, erhielten wir, neben wenig Oxalsäure, flüchtigen Säuren und einer öligen Säure, von der nachher noch die Rede sein wird, in der Hauptsache Bernsteinsäure. Aus dieser Entdeckung ergibt sich natürlich, dass auch die Säure $C_8H_{14}O_2$ die Kette $HOOC.CH_2.CH_2.C$ der Bernsteinsäure enthalten muss. Bedenkt man nun, dass die neue Säure ausserdem eine Aethylenbindung und aus der Tanacetogendicarbonensäure noch die Gruppe $(CH_3)_2C$ enthalten muss, so ergeben sich für die Säure $C_8H_{14}O_2$ nur zwei Formelmöglichkeiten, nämlich:

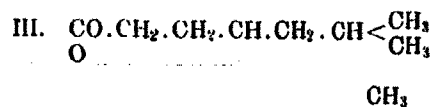


Von der Meinung ausgehend, dass der Formel I die grössere Wahrscheinlichkeit zukäme, haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt, um die andere Spaltungshälfte dieser Säure zu fassen. Wir haben insbesondere versucht, unter den flüchtigen Säuren des Oxydationsproductes Isobuttersäure nachzuweisen, wir haben ferner versucht, die oben erwähnte, ölige Säure des Oxydationsproductes mit Oxyisobuttersäure zu identificiren. Wir haben endlich auch im Product der Kalischmelze unserer Säure, $C_8H_{14}O_2$, nach Isobuttersäure gesucht. Alle diese Versuche konnten indessen nur mit den geringen Mengen der flüchtigen, bezw. öligen Säuren angestellt werden und haben in keinem Falle ein bestimmtes Resultat ergeben. Es ist uns also in keinem dieser Fälle gelungen, die Gegenwart von Isobuttersäure oder Oxyisobuttersäure mit Sicherheit nachzuweisen, wir konnten aber auch keineswegs deren absolute Abwesenheit darthun, sodass durch das Studium der Spaltungsproducte unserer Säure eine endgültige Entscheidung zwischen den Formeln I und II nicht erbracht worden ist.

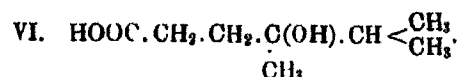
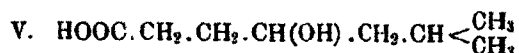
Eine solche Entscheidung ist uns aber auf einem anderen Wege, nämlich durch das Studium der neutralen Substanz $C_8H_{14}O_2$, gelungen. Diese neutrale Substanz wurde alsbald als ein Lacton erkannt und zwar dadurch, dass es gelang, dieselbe durch Kochen mit Aetzbaryt in das Baryumsalz der entsprechenden Oxysäure $C_8H_{16}O_3$ überzuführen. Da nun durch die Untersuchungen von Fittig und seinen Schülern¹⁾ hinreichend bekannt ist, dass ungesättigte Säuren, bei denen die Doppelbindung das γ -Kohlenstoffatom berührt, durch Destillation in die isomeren Lactone übergehen, so lag es auf der Hand, dass unser Lacton aus der isomeren ungesättigten Säure ent-

¹⁾ Vergl. bes. Karl Geisler, Ann. d. Chem. 208, 42.

standen sein musate. Unter der Voraussetzung, dass ein γ -Lacton vorliege, konnten für dasselbe demnach nur die zwei Formeln III und IV von den Formeln I und II der ungesättigten Säure abgeleitet werden:



Diesen Formeln musaten wieder die Oxysäuren V und VI entsprechen:



Ein Lacton der Formel III und das Baryumsalz der zugehörigen Oxysäure V haben Fittig und Schneegans¹⁾ aus Bromisocetylensäure mit einer verdünnten, wässrigen Lösung von kohlensaurem Natrium bereits dargestellt. Leider findet sich aber in der eben erwähnten Arbeit von Fittig und Schneegans keine Angabe, welche uns ermöglicht hätte, unser Lacton mit dem synthetisch gewonnenen zu identificiren. Unser Lacton ist allerdings eine farblose, in kaltem Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, liefert auch das Baryumsalz der entsprechenden Oxysäure, welches beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung als gummiartige Masse zurückbleibt und sich aus erkaltendem Alkohol als weisses Pulver abscheidet, und gleicht demnach in allen Punkten dem Isoctolacton von Fittig und Schneegans; alle diese Angaben reichen indessen ohne Zweifel zu einer Identificirung nicht aus, zumal da sogar eine Angabe über den Siedepunkt des synthetischen Lactons fehlt. Unser Lacton siedet bei 228°.

So waren wir zur Bestimmung der Formel des fraglichen Lactons auf den weiteren Abbau desselben angewiesen. Eine Kalischmelze hat greifbare Resultate nicht geliefert, wohl aber konnten wir durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung eine Entscheidung über die Formel des Lactons und somit auch über die der ungesättigten Säuren herbeiführen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 255, 106.

Wir haben zunächst versucht, das Kaliumsalz der unserm Lacton entsprechenden Oxysäure durch Einwirkung einer berechneten Menge von Oxydationsmittel in das Kaliumsalz der entsprechenden Ketosäure zu verwandeln. Wenn nämlich unsere Oxysäure der Formel V entspricht, so konnte sie bei diesem Oxydationsverfahren in die Isopropylävalinsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, von Fittig und de Vos ¹⁾ übergehen. Es zeigte sich indessen, dass Ferricyan-kalium in alkalischer Lösung kaum auf die Oxysäure wirkt. Kaliumpermanganat dagegen wirkt zwar schon in verdünnter Lösung auf das Kaliumsalz der Oxysäure, die Reaction ist indessen nach Verwendung der berechneten Menge des Oxydationsmittels nicht beendet und man erhält bei einem solchen Versuch keine klaren Resultate. Wir haben deshalb unser Lacton in wenig mehr als der berechneten Menge warmer Kalilauge gelöst und nach dem Erkalten unter Wasserkühlung mit 5-procentiger Permanganatlösung bis zum Bestehenbleiben der rothen Farbe versetzt; als Hauptproduct dieser Oxydation haben wir eine Säure $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ in Form ihres Calciumsalzes isolirt. Eine Säure der Formel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ kann aber nicht wohl etwas anderes als eine Oxysäure sein. Da diese Oxysäure ferner gegen Permanganat beständig ist, so kann sie nur eine tertiäre Alkoholgruppe enthalten. Solcher Säuren $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ mit tertiärer Alkoholgruppe sind überhaupt nur zwei denkbar, nämlich, die α -Methyl- α -Oxybuttersäure, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, von Frankland und Duppa ²⁾ und die β -Oxyisovaleriansäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, von M. und A. Saytzev ³⁾. Unsere Säure ist nun in allen Punkten mit der β -Oxyisovaleriansäure von Saytzev identisch; sie ist flüssig, wie diese, während die Methyl-Oxybuttersäure von Frankland und Duppa bei 66–68° schmilzt. Wie die Säure von Saytzev, liefert auch die unsrige ein schwerlösliches Silbersalz und ein Calciumsalz, das in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist ⁴⁾, beim Eintrocknen der wässrigen Lösung zunächst zu einer wasserhaltigen, gummiartigen Masse erstarrt und bei weiterem Stehen im Exsiccator in ein weisses Pulver zerfällt. Erst bei sehr langem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure oder bei mehrstündigem Trocknen bei 105° wird das Calciumsalz wasserfrei.

So ist also mit Sicherheit erwiesen, dass bei der Oxydation unseres Lactons β -Oxyisovaleriansäure entsteht. Dieses Ergebniss entscheidet ganz bestimmt für die Formeln V der Oxysäure, III des Lactons und I der ungesättigten Säure, da aus der Oxysäure VI niemals eine Oxyisovaleriansäure entstehen konnte. Um die Uebersicht über alle die hier in Betracht kommenden Reactionen zu

¹⁾ Ann. d. Chem. 283, 293.

²⁾ Ann. d. Chem. 135, 37.

³⁾ Ann. d. Chem. 185, 163.

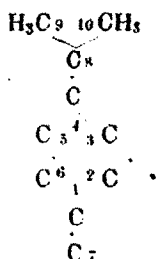
⁴⁾ l. c. S. 166.

Salzsäure genügt, um quantitativ Sabinol in den Kohlenwasserstoff überzuführen:



Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, welcher bei dieser auffällig glatten Reaction entsteht, ist aber nichts anderes als *p*-Cymol vom Sdp. 175° . Dass in der That *p*-Cymol vorlag, liess sich auf zwei Wegen erweisen. Einmal haben wir den Kohlenwasserstoff nach der von Wallach¹⁾ gegebenen Vorschrift in *p*-Oxyisopropylbenzoësäure vom Schmp. $155-156^{\circ}$ übergeführt, und dann hat Hr. Dr. Hildebrandt, welcher seiner Zeit darüber besonders berichten wird, durch Verfütterung des Kohlenwasserstoffs an Kaninchen *p*-Cuminsäure aus dem Harn der Thiere gewonnen²⁾.

Dieser leichte und glatte Uebergang des Sabinols in *p*-Cymol ist für die Formeln des Sabinols sowohl als auch der α -Tanacetogendicarbonsäure vom höchsten Interesse. Aus der Bildung von *p*-Cymol geht zunächst hervor, dass das zehnte (exponirte) Kohlenstoffatom des Sabinols, welches bei der Oxydation zu α -Tanacetogendicarbonsäure abgespalten wird, sich zur Isopropylgruppe in *p*-Stellung befinden haben muss, oder doch in einer Stellung, welche leicht in die *p*-Stellung übergehen kann. Ferner aber ergibt sich aus der ausserordentlich leichten und glatten Umwandlung, dass im Sabinol das Kohlenstoffskelett des *p*-Cymols.



schon vorgebildet enthalten sein muss, und dieses Kohlenstoffskelett muss endlich nach Abspaltung des einzelnen, in *p*-Stellung geketteten (exponirten) Kohlenstoffatoms in der α -Tanacetogendicarbonsäure erhalten geblieben sein.

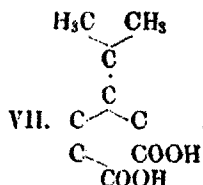
Ein anderes als das einzelne, in *p*-Stellung befindliche Kohlenstoffatom kann bei der Oxydation des Sabinols zur α -Tanacetogendicarbonsäure nicht wohl abgespalten werden, da die zwei Methylene

¹⁾ Ann. d. Chem. 264, 10.

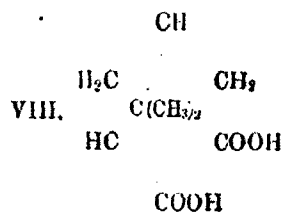
²⁾ Vgl. Ziegler und Neucki, diese Berichte 5, 749.

der Isopropylgruppe bei dieser Oxydation und bei allen im Vorhergehenden beschriebenen Umwandlungen bis zur Oxyisovaleriansäure erhalten bleiben und die Bildung einer Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$ nur durch Abspaltung des einzelnen *p*-Kohlenstoffatoms und durch Aufspaltung des Ringes erklärt werden kann.

Die Aufspaltung des Ringes wird demnach, nach Abspaltung des Kohlenstoffatoms 7 (obigen Schemas), entweder zwischen den Ringatomen 1 und 2 oder 1 und 6 statthaben müssen. An welcher Stelle diese Aufspaltung auch stattfindet, sie wird immer zu demselben Skelett der Tanacetogendicarbonsäure führen, nämlich zu VII.



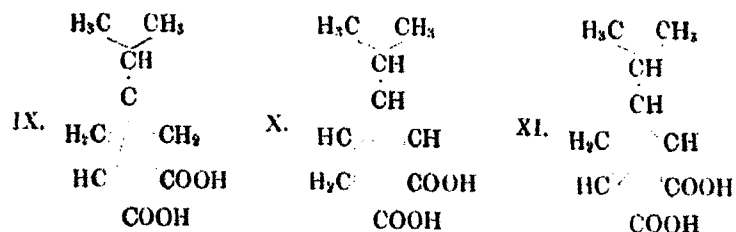
Um dieses Skelett zur Formel der Dicarbonsäure zu ergänzen, müssen nun nur noch die Wasserstoffatome eingefügt und eine letzte fehlende Bindung eingezeichnet werden. Für den Ort dieser Bindung finden wir einen Anhaltspunkt in der bereits von Semmler gemachten Beobachtung, dass unsere Dicarbonsäure bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein beständiges, inneres Anhydrid bildet. Demnach muss die unserem Skelett einzuzzeichnende Bindung die beiden Carboxyle einander so nahe bringen, wie dies in der Bernsteinsäure oder in der Glutarsäure der Fall ist. Diese Betrachtung allein genügt wohl, um diejenige Formel VIII für die Dicarbonsäure zu verwerfen, welche, wie wir oben erwähnt haben, sich aus der Ansicht von Georg Wagener und Georg Ertshikowski¹⁾ über die Formel des Tanacetons ableiten lässt.



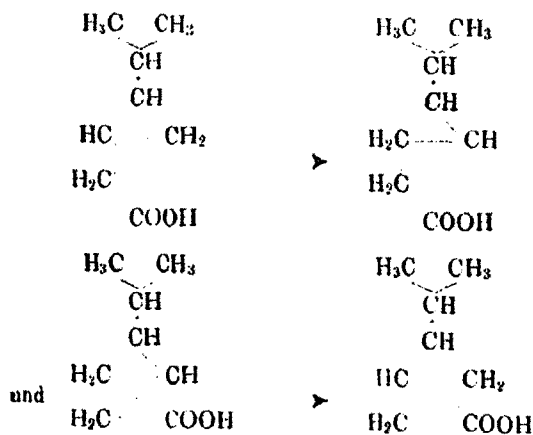
Eine Substanz der Formel VIII dürfte wohl kaum ein beständiges Anhydrid liefern. Dieser Bedingung entsprechen im Ganzen nur

¹⁾ Diese Berichte 29, 885.

drei Formeln, welche sich von unserem Skelett VII der Dicarbonsäure ableiten lassen, nämlich die Formeln IX, X und XI:



Formel IX ist diejenige, welche der neuesten Tanacetinformel von Semmler¹⁾ entspricht, muss aber verworfen werden, da sie die Umwandlung der Tanacetogendicarbonsäure in die $\gamma\delta$ -Isoctylensäure $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (I.) durchaus nicht erklärt; man kann in der That durch keine Bindungsverschiebung aus Formel IX eine ungesättigte Säure construiren, welche bei der Oxydation Bernsteinsäure und über das entsprechende Lacton Oxyisovaleriansäure liefern könnte. Die Formeln X und XI dagegen lassen sich durch Abspaltung von Kohlensäure und darauffolgende einfache Bindungsverschiebung leicht in $\gamma\delta$ -Isoctylensäure überführen:

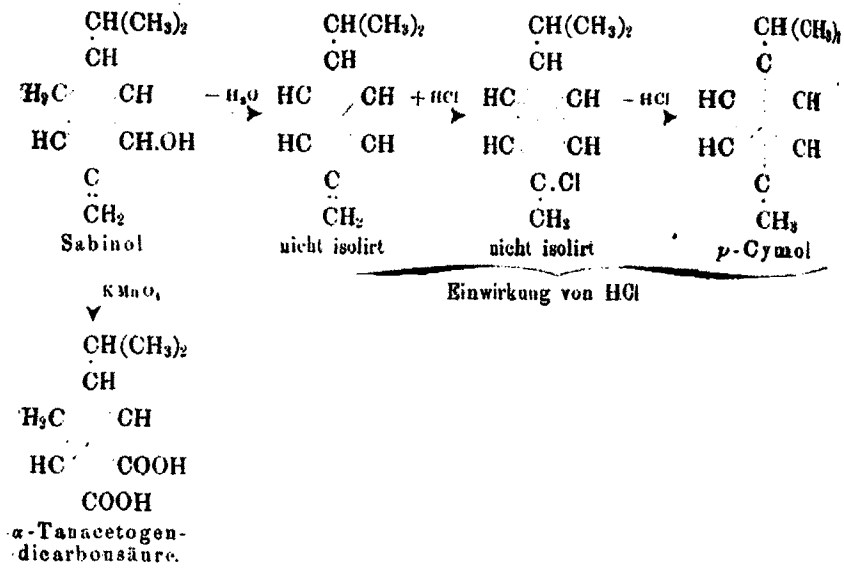


Demnach kommen nur noch allein die Formeln X und XI für die α -Tanacetogendicarbonsäure in Betracht, von denen die Letztere identisch ist mit der von Tiemann und Semmler²⁾ aufgestellten. Dieser Formel XI möchten wir auch vor der Formel X den Vorzug geben, weil sie eine Construction für die Sabinolformel erlaubt, welche

¹⁾ Diese Berichte 33, 277.

²⁾ Diese Berichte 30, 431.

den leichten Uebergang des Sabinols in *p*-Cymol bei der Einwirkung von Salzsäure durchaus erklärt und gleichzeitig die Oxydation zu Tanacetogendicarbonsäure verständlich macht:



Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Sabinol und α -Tanacetogendicarbonsäure.

Zur Verarbeitung auf Terpene (s. o.) ist vom Dampfdestillat des verseiften Sadebaumöles an der Colonne Alles abdestillirt worden, was unter 195° übergeht. Wenn man nun, wie das wohl früher geschehen ist, direct weiter destillirt, so geschieht es gar leicht, dass ein nicht ganz farbloses Destillat vom Siedepunkt des Sabinols erhalten wird. Dies kommt wohl daher, dass in das erste Dampfdestillat stets geringe Mengen sehr hoch siedender Substanzen mit übergehen, welche sich bei der directen Destillation zersetzen und deren gefärbte Zersetzungsproducte dann die niedriger siedenden Theile verunreinigen. Man kann diesem Uebelstande bequem dadurch aus dem Wege gehen, dass man das über 195° Siedende vor der directen Destillation wiederholt der Destillation mit Wasserdampf unterwirft. Auch bei den höher siedenden Fractionen (Cadinen u. A.) hat sich dies Verfahren bewährt. Wird Sabinol so ganz rein und farblos dargestellt, so zeigt es den Siedepunkt 208° und kann durch Schütteln mit kalter, 5-procentiger, neutraler Kaliumpermanganatlösung fast quantitativ in α -Tanacetogendicarbonsäure übergeführt werden. Man setzt die Permanganatlösung in kleinen Portionen

unter Wasserkühlung so lange zu, bis die rothe Farbe bestehen bleibt. Die Aufarbeitung des Oxydationsgemisches geschieht am bequemsten so, dass zunächst der Ueberschuss des Permanganats durch einige Tropfen wässriger, schwefliger Säure entfernt, dann die ganze Flüssigkeit mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und endlich durch Einleiten gasförmigen Schwefligsäureanhydrids aller Braunstein in Lösung gebracht wird. So erhält man eine farblose, klare Flüssigkeit, welche mit grösseren Mengen Aethers bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt wird. Der beim Abdestilliren des Aethers verbleibende Rückstand erstarrt nach einigem Stehen. Man presst die Krystalle ab und krystallisirt, eventuell unter Beigabe von Blutkohle, aus der dreifachen Menge siedenden Wassers um. Die so gereinigte Tanacetogendicarbonsäure wird erst im Vacuum über Schwefelsäure und dann bei 100° getrocknet; sie schmilzt bei 141° .

Darstellung der isomeren Verbindungen $C_8H_{14}O_2$, nämlich der γ - δ -Isooctensäure und des Isooctolactons.

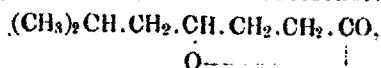
Um die Abspaltung von Kohlensäure aus der α -Tanacetogendicarbonsäure zu bewirken, wird dieselbe in einem mit Rückflusskühler und eingesenktem Thermometer versehenen Kölbchen mit kleiner Flamme erbitzt. Die Dicarbonsäure schmilzt dabei zunächst zu einer klaren Flüssigkeit. Erst bei 200° beginnt die Kohlensäure zu entweichen, bei 240° wird die Gasentwicklung stürmisch. Wenn der Kohleninhalt beim Erkalten nicht mehr erstarrt, was bei einigermaßen grösseren Mengen erst nach mehreren Stunden eintritt, ist die Reaction beendet, und das Reactionsproduct wird nun aus einem Siedekolben direct abdestillirt. Durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung wird dem Destillat die Säure $C_8H_{14}O_2$ entzogen, welcher, wie oben gezeigt worden ist, die Formel einer γ - δ -Isooctensäure (ϵ -Methyl- γ -hexen- α -carbonsäure) zukommt.

Durch Ansäuern der Sodalösung mit verdünnter Salzsäure wird die Isooctensäure abgeschieden und nach dem Abheben und Trocknen destillirt. So erhält man die Säure als eine bei 231 – 233° siedende, farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Die Analysen der γ - δ -Isooctensäure sind schon früher¹⁾ mitgetheilt worden.

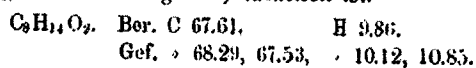
Der in Soda unlösliche Theil des ursprünglichen Destillates reagirt noch schwach sauer auf Lakmuspapier. Zur Entfernung der letzten Spuren von Säure wird dieser Antheil mehrmals mit verdünnter Aetzbarytlösung geschüttelt, bis die saure Reaction verschwindet. Das übrig bleibende, neutrale Oel wird fractionirt und liefert

¹⁾ Diese Berichte 31, 2031.

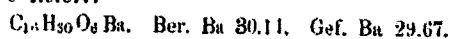
so eine farblose, bei 227—228° siedende, neutrale Flüssigkeit, welche, wie oben gezeigt worden ist, mit dem Isoctolacton,



von Fittig und Schneegans¹⁾ identisch ist.



Mit der berechneten Menge Aetzbaryt am Rückflusskühler gekocht, löst sich das Lacton zu einer neutralen Flüssigkeit auf, welche beim Eintrocknen das Baryumsalz der δ -Oxy- β -methylhexen- ξ -carbonsäure liefert:

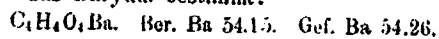


Oxydation der γ - δ -Isoctensäure.

Die Oxydation dieser Säure zeigt stets den gleichen Verlauf, gleichviel, ob man die Säure vorher sorgfältig neutralisirt oder nicht. Oxydirt wurde stets mit 5-proc. Kaliumpermanganatlösung bei Wasserkühlung, wobei das Oxydationsmittel in kleinen Portionen so lange zugegeben wurde, bis die rothe Farbe bestehen blieb.

Nachweis der Bernsteinsäure und Oxalsäure.

In einem ersten Versuche wurde auf die Gewinnung der etwaigen flüchtigen Fettsäuren verzichtet und die Oxydationsflüssigkeit nach dem Entfärben mit schwelliger Säure direct mit Schwefelsäure angesäuert und dann, ohne Filtration, mit Aether erschöpft. Nach dem Abdestilliren des Aethers verblieb ein öliger, saurer Rückstand, welcher nach längerem Stehen Krystalle absonderte. Diese Krystalle, durch Absaugen von dem Oel befreit, wurden in Wasser gelöst und mit Natronlauge genau neutralisirt. Beim Versetzen mit Chlorbaryumlösung entstand kein Niederschlag, wohl aber entstand ein solcher beim Aufkochen der Baryum-haltigen Lösung²⁾. In einem Theile dieses Niederschlages wurde das Baryum bestimmt:



Ein anderer Theil wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Lösung mit Aether erschöpft. Nun hinterliess der Aether eine gut krystallisirende Substanz, welche den Schmp. 185° der reinen Bernsteinsäure zeigte.

Bei einem zweiten Versuche wurde abermals auf die flüchtigen Säuren verzichtet, das Oxydationsgemisch entfärbt, angesäuert und ausgeäthert und der Aether abdestillirt. In diesem Falle wurde aber

¹⁾ Ann. d. Chem. 255, 106.

²⁾ Vergl. Schmitt u. Hiepe, Zeitschr. für analyt. Chem. 21, 536.

der ganze, saure, ölige Aetherrückstand beinahe mit Lauge neutralisirt, sodass die Flüssigkeit noch schwach sauer blieb, und diese saure Lösung mit Chlorecalcium versetzt. Es entstand sofort ein geringer Niederschlag von oxalsaurem Calcium, welches zur Calciumbestimmung bei 205° getrocknet wurde¹⁾.

C_2O_4Ca . Ber. CaO 43.75. Gef. CaO 43.65.

Das Filtrat von oxalsaurem Calcium wurde nunmehr genau neutralisirt und dann mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt; nunmehr schieden sich langsam die schönen Nadeln ab, welche für bernsteinsaures Calcium, $C_4H_4O_4Ca + 3H_2O$, charakteristisch²⁾ sind. Dieses Calciumsalz wurde bei 200° zum constanten Gewicht getrocknet³⁾ und verbrannt.

$C_4H_4O_4Ca$. Ber. C 30.77, H 2.5. Gef. C 30.71.

Die Wasserstoffbestimmung dieser nur mit grossen Mühen erhaltenen Substanz ist leider durch einen Unglücksfall verdorben.

Versuch, Oxyisobuttersäure im Oxydationsproduct nachzuweisen.

Das Filtrat vom bernsteinsauren Calcium, welches beim eben beschriebenen Versuche abfiel, wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Aether erschöpft; so erhielt man die ölige, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure, frei von Oxalsäure und Bernsteinsäure. Da Isobuttersäure durch Oxydation mit Permanganat nach Richard Meyer⁴⁾ in Oxyisobuttersäure übergehen kann, so war es immerhin möglich, dass die eben erwähnte, ölige, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure aus Oxyisobuttersäure bestand, bezw. dieselbe enthielt. Wir haben versucht, diese Säure in Form ihres schwer löslichen Zinksalzes zu gewinnen⁵⁾ und zu diesem Zwecke die ölige Säure mit überschüssigem Zinkcarbonat und wenig Wasser versetzt. Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung wurde filtrirt, wobei etwaige leicht lösliche Zinksalze in's Filtrat übergehen, während das oxyisobuttersaure Zink, neben Zinkcarbonat, auf dem Filter verbleibt. Der Filterrückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, die Lösung mit Aether erschöpft und der Aether verdunstet. Der Aetherrückstand war leider ziemlich stark gefärbt und erstarrte im Vacuum über Schwefelsäure nur zum Theil krystallinisch. Wir haben deshalb die Säure mit Lauge neutralisirt, mit Zinksulfatlösung versetzt und eingedampft. Der Verdampfungsrückstand wurde zur Ent-

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 100, 311 u. Fresenius, Quantitat. Anal. I, 157.

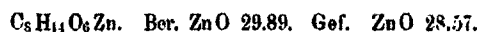
²⁾ Vergl. v. Miller u. Kiliani, Lehrb. der analyt. Chem. 3. Aufl. S. 524.

³⁾ Vergl. Miczynski, Monatsh. f. Chem. 7, 266.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 219, 240.

⁵⁾ Vergl. Victor Meyer u. Hutzler, diese Berichte 30, 2516.

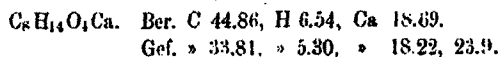
fernung von Zink- und Natrium-Sulfat mit Wasser und zur Entfernung etwaiger anderer Zinksalze mit Alkohol mehrmals ausgekocht. Der nicht sehr grosse Rückstand konnte das gesuchte oxyisobuttersaure Zink sein:



Da diese Bestimmung ziemlich hinter der berechneten Zahl zurückbleibt, ist die Gegenwart von Oxyisobuttersäure in dem Oxydationsproduct der Säure $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ nicht mit Sicherheit zu erweisen gewesen.

Versuch, Isobuttersäure im Oxydationsproduct nachzuweisen.

Bei einem weiteren Versuche wurde auf die Gewinnung der zwei-basischen Säuren verzichtet, das Product der Permanganatoxydation entfärbt und filtrirt. Das alkalische Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und zur Trockne gebracht. Dem Eindampfungsrückstand haben wir mit siedendem Alkohol die fettsauren Salze entzogen und die gesammelten alkoholischen Filtrate abermals eingedampft. Der Rückstand von dieser Eindampfung wurde gewogen, in einem Siedekölbchen mit der für isobuttersaures Kalium berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und die entstehende Lösung abdestillirt. Das saure Destillat wurde mit Kalkmilch genau neutralisirt und eingedampft. Das so gewonnene Calciumsalz, in denkbar wenig kaltem Wasser gelöst, zeigte beim Erhitzen der wässrigen Lösung keine Trübung, ein Beweis für die Abwesenheit von n -buttersaurem Calcium. Abermals abgedampft und bei 110° getrocknet¹⁾, lieferte das Salz folgende Zahlen:



Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass wohl ein Gemenge fettsaurer Calciumsalze vorliegt, welches allerdings wohl auch isobuttersaures Calcium enthalten kann.

Kalischmelze der γ - δ -Isooctensäure.

In der Hoffnung, auf diesem Wege vielleicht Isobuttersäure mit Sicherheit unter den Spaltungsproducten der Isooctensäure nachweisen zu können, haben wir die Letztere mit Aetzkali im Silbertiegel verschmolzen. Die Schmelze, in Wasser aufgenommen, wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und die Lösung zur Trockne gebracht. Dem Eindampfungsrückstand wurden die Salze organischer Säuren mit starkem Alkohol entzogen, und diese Salze durch Eintrocknen der alkoholischen Lösung gewonnen. Wie im oben beschriebenen

¹⁾ Gränzweig, Ann. d. Chem. 162, 211.

Versuch, wurden auch diese Salze mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt, die Lösung destillirt und das saure Destillat in das Calciumsalz verwandelt:

Ber. wasserfrei für isobuttersaures Ca 18.69, propionsaures Ca 21.5.
Gef. Ca 21.89, 21.61.

Nach dem Ergebniss dieser Calciumbestimmung konnte das vorliegende Calciumsalz entweder ein Gemenge fettsaurer Salze sein, welches möglicherweise auch Isobuttersäure enthielt, es konnte das vorliegende Calciumsalz aber auch reines propionsaures Calcium sein. Die Auffindung von Propionsäure als wesentliches Spaltungsproduct wäre aber ohne Zweifel ein wichtiges Moment bei der Bestimmung der Constitution unserer Säuren gewesen, und wir haben in Folge dessen einen besonderen Versuch angestellt, um uns zu überzeugen, ob reines propionsaures Calcium oder ein Gemenge verschiedener Salze vorlag. Zu diesem Ende wurde das gesammte Calciumsalz mit der Hälfte der (für propionsaures Calcium) berechneten Menge Oxalsäure zerlegt und das Reactionsproduct vom oxalsauren Calcium abfiltrirt. Das Filtrat haben wir destillirt und das saure Destillat wieder in das Calciumsalz verwandelt. Hätte nun propionsaures Calcium vorgelegen, so hätten das Calciumsalz des Destillationsrückstandes und das Calciumsalz aus dem Destillat in ihrem Calciumgehalt unter einander und mit dem Ausgangsmaterial übereinstimmen müssen. Dies war aber nicht der Fall.

Ber. für propionsaures Calcium Ca 21.5.
Gef. im Rückstand: Ca 22.96, 22.73.
im Ca-Salz aus dem Destillat: Ca 20.9.

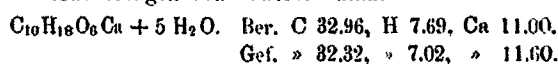
Demnach hat auch die Kalischmelze der Isoctensäure ein Gemenge von flüchtigen Fettsäuren ergeben, unter welchen möglicherweise Isobuttersäure sein kann.

Abbau des Isoctolactons.

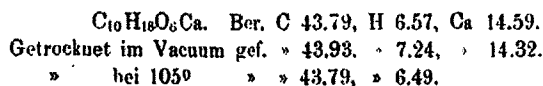
Das Product einer Kalischmelze des Isoctolactons haben wir vergeblich auf Malonsäure, Bernsteinsäure und Glutarsäure untersucht.

Zur Oxydation haben wir unser Lacton stets in das Kaliumsalz der entsprechenden Oxysäure übergeführt und dasselbe zu diesem Zwecke in wenig mehr als der berechneten Menge warmer Normal-Kalilauge gelöst. Die gut abgekühlte Lösung wurde unter beständiger Wasserkühlung so lange mit 5-procentiger Permanganatlösung versetzt, bis die rothe Farbe bestehen blieb. Das alkalische Oxydationsgemisch haben wir durch Aether von einer kleinen Menge einer neutralen Beimengung befreit, dann dasselbe entfärbt, angesäuert und den Braunstein durch Einleiten von gasförmiger Schwefligsäure zur Lösung gebracht. Dieser klaren und farblosen Lösung wurden mittels Aether die organischen Säuren entzogen, der Aether aus der Lösung ab-

destillirt, der saure Rückstand über Aetzkali im Vacuum getrocknet und so von flüchtigen Säuren befreit. So erhielten wir eine syrupdicke, saure Flüssigkeit, welche keine Neigung zur Krystallisation zeigte und deshalb mit Kalkmilch neutralisirt wurde. Die Lösung der Calciumsalze wurde durch Filtration von kleinen Verunreinigungen befreit und eingedampft; der Verdampfungsrückstand löst sich in wenig Wasser klar auf, wird aber zum Theil durch Zusatz von starkem Alkohol zu dieser wässrigen Lösung wieder niedergeschlagen. Durch wiederholtes Aufnehmen in Wasser und Füllen mit Alkohol gelingt es, zwei Calciumsalze zu isoliren, eines, welches in Wasser zwar löslich, in Alkohol aber unlöslich ist, 17.43 pCt. Calcium enthält und nur in geringer Menge vorhanden ist, und ein zweites, in Wasser und Alkohol lösliches Calciumsalz, seiner Menge nach das Hauptproduct, welches wie oben erwähnt ist, sich als β -oxyisovaleriansaures Calcium erweist. In Uebereinstimmung mit den Angaben von M. und A. Saytze w¹⁾ trocknet die wässrige Lösung dieses Salzes zu einer wasserreichen, gummiartigen Masse ein, welche bei längerem Stehen über Schwefelsäure zu einem weissen Pulver zerfällt, das aber immer noch wesentliche Mengen von Wasser enthält:



Durch consequentes Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure oder im Trockenschranke bei 105°, erreicht das Calciumsalz constantes Gewicht und ist nun wasserfrei:



Diese Zahlen lassen keinen Zweifel darüber zu, dass das Salz einer Säure $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ vorliegt. Das Salz $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Ca}$ einer Säure $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ (Ketosäure, Lävulinsäure) würde nur 5.18 pCt. Wasserstoff enthalten, während das Calciumsalz einer Säure $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$, welches etwa mit 2 Mol. Wasser krystallisirte ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Ca}$), 8 pCt. Wasserstoff beansprucht. Das oxyisovaleriansaure Calcium reagirt übrigens ebenso wie lävulinsäure Salze schon in der Kälte mit Jod und Kalilauge unter Jodoformbildung.

Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Sabinol.

Durch die Einwirkung wasserentziehender Mittel wird Sabinol, wie früher bereits erwähnt worden ist²⁾, in einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 175° umgewandelt. Als wasserentziehende Mittel sind in den erwähnten Fällen Chlorzink und Essigsäureanhydrid in Anwendung gekommen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 185, 163.

²⁾ Diese Berichte 31, 2028.

Im letzteren Falle war der Kohlenwasserstoff als ein lästiges Nebenproduct aufgetreten, da bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Sabinol die Darstellung des Essigesters beabsichtigt wurde. Unsere neuen Versuche haben gezeigt, dass die Umwandlung des Sabinols in den Kohlenwasserstoff am bequemsten durch verdünnte alkoholische Salzsäure zu bewirken ist, und dass schon kurzes Erhitzen mit 10-procentiger Salzsäure genügt, um die gewünschte Reaction zu vollziehen. Bei der Destillation eines so behandelten Productes lässt sich, neben geringeren Mengen sehr hoch siedender Producte, unschwer ein Antheil vom Sdp. 175° isoliren, welcher die Hauptmenge des Reactionsproductes ausmacht und einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ entspricht.

$C_{10}H_{14}$. Ber. C 89.55, H 10.45.
Gef. » 89.10, » 10.79.

Dieser Kohlenwasserstoff ist nichts anderes als *p*-Cymol; denn es gelingt, denselben nach der Vorschrift von Wallach¹⁾ durch Behandlung mit Permanganat auf dem Wasserbade in *p*-Oxyisopropylbenzoëssäure vom Schmp. 155–156° überzuführen.

Nach Verfütterung von Sabinol an Kaninchen hat Hr. Dr. Hildebrandt, welcher s. Z. darüber ausführlich berichten wird, im Harne der Versuchsthiere Glykuronsäurederivate beobachtet. Bei der Spaltung dieser Verbindungen mittels 10-procentiger Salzsäure resultirte eine mit Wasser destillirbare, aber in Wasser unlösliche, ölige Flüssigkeit, welche der genannte Forscher uns zu weiterer Untersuchung gütigst überlassen hat. Die Destillation dieses Productes ergab gleichfalls, neben geringen Mengen sehr hoch siedender Producte, einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ vom Sdp. 175–178°.

$C_{10}H_{14}$. Ber. C 89.55, H 10.45.
Gef. » 89.07, » 10.26.

Auch dieser Kohlenwasserstoff ist *p*-Cymol, denn auch diesen Kohlenwasserstoff konnten wir mit Permanganat nach dem Verfahren von Wallach in *p*-Oxyisopropylbenzoëssäure vom Schmp. 155–156° überführen. Einen weiteren Beweis dafür, dass in diesem Kohlenwasserstoff *p*-Cymol vorliegt, vermochte Hr. Dr. Hildebrandt selber zu erbringen, indem er das Spaltungsproduct abermals an Kaninchen verfütterte und nunmehr im Harne der Thiere *p*-Cuminsäure²⁾ beobachtete.

Nach diesen Versuchen will es scheinen, als ob Sabinol selbst, ohne Veränderung zu erleiden, im Thierkörper eine Paarung mit

¹⁾ Ann. d. Chem. 269, 10.

²⁾ Vergl. Ziegler und Nencki; diese Berichte 5, 749.

Glykuronsäure eingeht und als Glykuronsäurepaarling ausgeschieden wird. Bei der Spaltung dieser Verbindung mittels Salzsäure wird dann wohl in erster Phase Sabinol wieder abgeschieden, erleidet aber sofort in zweiter Phase durch die Salzsäure Wasserabspaltung und Umwandlung in Cymol.

III. Die Säuren.

Die Laugen, welche bei der Verseifung des Sadebaumöles nach dem Abdestilliren der mit Wasserdampf flüchtigen Bestandtheile zurückbleiben, sind noch durch geringe Mengen suspendirter Harze verunreinigt und werden von diesen durch Filtration und Ausäthern befreit. Die so vorbereiteten Lösungen habe ich mit Schwefelsäure stark angesäuert und dann mit Aether erschöpft. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine nicht unerhebliche Menge der Säuren des Sadebaumöles. Weitans der grösste Theil dieser Säuren ist Essigsäure, deren Vorkommen im Sadebaumöl von Schimmel & Co.¹⁾ bereits nachgewiesen ist. Um die geringen Mengen höher siedender Säuren, deren Vorkommen auch schon früher erkannt wurde, zu gewinnen, wurde ursprünglich das Säuregemisch mit Wasser behandelt und so die Essigsäure aufgelöst. Später habe ich indessen vorgezogen, die Säuren, statt sie mit Wasser zu behandeln, direct fractionirt zu destilliren, und zwar deshalb, weil sich zeigte, dass die höchst siedende Säure nicht unerheblich in Wasser löslich ist. Bei der geringen Menge, in welcher die hoch siedenden Säuren überhaupt vorhanden sind, wäre mir eine etwas eingehendere Untersuchung derselben nicht möglich geworden, wenn mir nicht Hr. Dr. Helle-Leipzig das aus einem grösseren Quantum von Sadebaumöl gewonnene Säuregemisch in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hätte. Mit dieser Unterstützung war es möglich, neben sehr viel Essigsäure, eine geringe Menge einer bei 255° siedenden, flüssigen und eine ganz kleine Probe einer bei etwa 260° siedenden, festen Säure zu gewinnen. Die flüssige Säure entspricht nach den Ergebnissen der Analyse, der Titration und der Untersuchung des Magnesiumsalzes einer zweibasischen Säure $C_{20}H_{36}O_5$.

$C_{20}H_{36}O_5$. Ber. C 67.41, H 10.11.
Gef. » 67.47, 67.31, » 10.6, 10.68.

0.1122 g der Säure brauchten 6.48 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Lauge; für eine zweibasische Säure berechnen sich 6.33 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Lauge.

Wird eine Lösung der Säure hergestellt durch genaues Neutralisiren mit Lauge und mit Magnesiumchlorid bis zur bleibenden, starken Trübung versetzt, so krystallisirt bei einigem Stehen ein Magnesium-

¹⁾ Bericht, October 1895, 40.

salz in schönen Blättchen aus, welches vacuumtrocken 6.65 pCt. Magnesium enthält. Für $C_{20}H_{34}O_3Mg$ berechnen sich 6.35 pCt. Magnesium. Das Magnesiumsalz dürfte für diese Säure charakteristisch sein. Da eine Analyse der freien Säure Resultate geliefert hat, welche von den obigen etwas abweichen, auch eine vorläufige Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig gegen die Formel $C_{20}H_{34}O_3$ spricht, so sei diese Formel nur mit äusserstem Vorbehalte gegeben.

Der Nachlauf der Säure $C_{20}H_{34}O_3$, insbesondere die über 260° siedenden Antheile, erstarren beim Erkalten zum grösseren Theil. Durch Absaugen, Aufstreichen auf Thonteller und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Wasser kann die feste Säure rein dargestellt werden und zeigt dann den Schmp. 181° . Das geringe Quantum der festen Säure hat nur zu einer Analyse und einer Titration gereicht, nach deren Ergebnissen etwa eine dreibasische Säure $C_{14}H_{16}O_3$ vorliegen könnte.

$C_{14}H_{16}O_3$. Ber. C 53.84, H 5.13.
Gef. » 53.79, » 4.99.

0.052 g der Säure brauchten 4.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Lauge; eine dreibasische Säure sollte brauchen 5.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Lauge.

Auch diese Formel wird nur mit Vorbehalt aufgestellt.

Ueber weitere Untersuchungen des Sadebaumöles hoffe ich in einiger Zeit berichten zu können. Insbesondere werde ich mir eine Charakterisirung und Identificirung des Terpens angelegen sein lassen und auch über die eben erwähnten Säuren weitere Daten beizubringen suchen, sobald mir wieder neues Material zu Gebote steht. In ihrem neuesten Bericht erwähnen Schimmel & Co.¹⁾ einen neuentdeckten Aldehyd- oder Keton-artigen Bestandtheil des Sadebaumöles vom Schmp. $220-250^\circ$ Gültiger Privatmittheilung von Hrn. Dr. Helle-Leipzig verdanke ich ferner die Kenntniss eines niedriger als das Terpen siedenden Bestandtheiles des Sabinöles. Auch diese Bestandtheile hoffe ich in der nächsten Mittheilung berücksichtigen zu können.

Freiburg i. B., April 1900.

¹⁾ April 1900, 40.

193. D. Hardin: Ueber die Bildungsreactionen der Safranine.

(Eingegangen am 6. April.)

Unter den Arbeiten, welche in der Absicht, den Reactionsgang bei der Bildung von Safraninen zu erklären, unternommen worden sind, sind die von Prof. Nietzki die wichtigsten. In einer dieser Arbeiten ¹⁾ hat Hr. Nietzki gezeigt, dass nicht alle primären Monoamine bei der Zusammenoxydation mit *p*-Diaminodiphenylamin zur Safraninbildung fähig sind. Eine solche Schlussfolgerung scheint sehr sonderbar, und da diese Untersuchung im Jahre 1886 publicirt wurde, als die Xylidine erst noch wenig studirt waren, habe ich mich auf Anregung von Hrn. Director Dr. E. Noelting mit der Vervollständigung dieser Angaben beschäftigt. Die Frage war besonders interessant, da Hr. Nietzki sagt ²⁾: »... Aus diesen Thatsachen geht wohl zur Genüge hervor, dass in den Benzolkern eingeführte Methylgruppen einem Monoamin, je nach ihrer Stellung, die Safraninbildungsfähigkeit nehmen können. Ein bestimmtes Gesetz lässt sich aus den angeführten Beispielen nicht ableiten, doch haben die Basen mit besetzter *o*-Stellung kein Safranin gebildet. Die Ableitung einer präciseren Gesetzmässigkeit war aber wünschenswerth.

Meine Untersuchungen bestätigen genau alle Angaben des Hrn. Nietzki. In allen Fällen wurde bei der Bereitung der Safranine auf folgende Weise vorgegangen: Die neutrale 1-procentige Lösung vom salzsauren Salz des Monoamins und schwefelsauren *p*-Diaminodiphenylamins wurde auf dem Wasserbade unter Zusatz von dem halben Gewicht der Basen an Oxalsäure erhitzt. In die heisse Lösung wurde das Doppelte des Basengewichts an Braunstein gegeben. Der Letztere wurde aus der berechneten Menge Kaliumpermanganat bereitet. Die Mischung wurde 4—6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und heiss vom gebildeten Niederschlag abfiltrirt. Dann setzte ich zu der rothen oder violetten Lösung Soda, bis sich kein Niederschlag mehr bildete. Es wurde hierauf filtrirt und aus der Lösung das Safranin mit Kochsalz ausgesalzen. Zur Reinigung des Rohproducts löste ich dasselbe in kleinen Mengen Wasser, füllte es in der Form des Nitrats mittels Kalisalpeter aus und krystallisirte das Nitrat aus mit Salpetersäure angesäuertem kochendem Wasser 2—3 Mal um. So werden die Nitrats in Form von grünen, metallisch glänzenden Krystallen erhalten. Da alle ihre Reactionen die Natur dieser Verbindungen zweifellos bestätigen, begnügte ich mich mit Stickstoffbestimmungen zweier von ihnen.

B₁-4-Amino-B₂-4-amino-6-methyl-B₃-3-methylbenzo-safraninnitrat.

0.1785 g Sbst.: 31.1 ccm N (23°, 730 mm).

C₂₀H₂₁N₄.NO₃. Ber. N 18.57. Gef. N 18.84.

¹⁾ Diese Berichte 19, 3163.

²⁾ Ibid.

B₁-4-Amino-B₂-4-amino-B₃-3-methylbenzosafraninnitrat.
 0.1845 g Sbst.: 33.2 ccm N (24.5°, 732.3 mm).

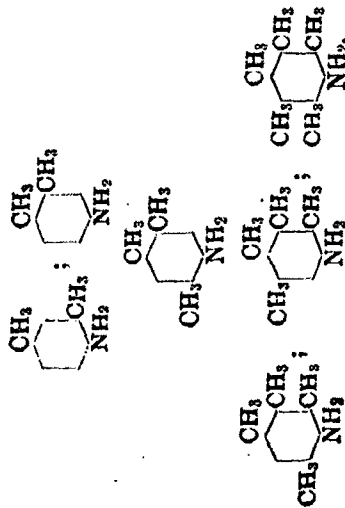
C₁₉H₁₉N₄.NO₃. Ber. N 19.28. Gef. N 19.37.

Die erhaltenen Resultate sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

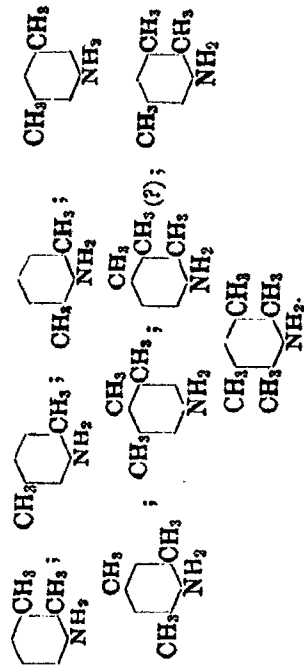
Safranin bildende Basen.

Anilin.

o-, *m*- und *p*-Toluidin.



Safranin nichtbildende Basen.



Aus diesen Angaben folgt, dass bei der Safraninbildung in diesem Falle nicht nur die Stellung, sondern auch die Zahl der Methylgruppen des Benzolkernes eine Bedeutung hat, und zwar lassen sich folgende Gesetzmässigkeiten erkennen:

Wenn ein Monoamin nur eine Methylgruppe enthält, beeinflusst deren relative Stellung zur NH_2 -Gruppe die Safraninbildung nicht.

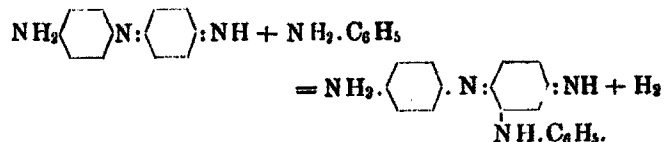
Wenn ein Monoamin zwei oder mehrere Methylgruppen hat, ist es nöthig, dass eine von ihnen in p -Stellung zur NH_2 -Gruppe sich befindet; ferner müssen die anderen paarweise in p -Stellung zu einander stehen; wenn aber ihre Zahl ungerade ist, so kann die übrigbleibende Gruppe jede freie Stellung besetzen.

Alle diese Regelmässigkeiten betreffen nur den Fall, dass man 1 Mol. p -Diaminodiphenylamin mit 1 Mol. primärem Monoamin zusammenoxydirt; es ist klar, dass die Bedingungen der Safraninbildung noch strengere sein werden, wenn die Reaction zwischen p -Phenylendiamin und 2 Mol. Monoamin vor sich gehen soll. In der That fordern die oben angeführten Gesetzmässigkeiten für die Safraninbildung, dass die p -Stellung des Monoamins besetzt sei; aber dies schliesst die Bildungsmöglichkeit des Indamins aus, und dann können nur Anilin, o - und m -Toluidin bei der gleichzeitigen Oxydation mit p -Phenylendiamin die entsprechenden Safranine geben.

Meine Versuche bestätigten diese Schlussfolgerung: Ich habe aus 2 Mol. m -Toluidin und 1 Mol. p -Phenylendiamin auf gewöhnliche Weise ein Safranin erhalten, aber dieselbe Reaction geht nicht mit 1.2.4-Xylidin.

Es ist interessant, dass, obschon 1.2.5- und 1.2.6-Xylidine, mit p -Phenylendiamin zusammenoxydirt, die entsprechenden Indamine geben, es mir nicht gelungen ist, in diesem Falle Safranine zu erhalten. Es zeigt sich, dass die oben angeführte Gesetzmässigkeit im Allgemeinen für alle Indamine richtig ist.

Leider erklären alle diese Thatsachen den Gang der Reaction nicht vollständig, aber es scheint mir die Annahme zulässig, dass die Indamine wie die p -Chinone — obschon in geringerem Grade — befähigt sind, mit Monoaminen Verbindungen zu bilden, welche den Anilidochinonen analog sind:



Und diese Anilidoindamine geben schon bei der weiteren Oxydation in Gegenwart von anorganischen Säuren Safraninsalze:

aber dieses Schema erklärt nicht, warum sich im Falle des *p*-Toluidins kein Safranin bildet. Ferner entsteht beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Nitrosodimethylanilin mit 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin in alkoholischer Lösung im Laufe von 3—4 Stunden ein safraninähnliches Product. Um es in reinem Zustande zu haben, verdünnte ich die erhaltene, schmutzigbraune Lösung mit Wasser, goss einen Ueberschuss Ammoniak hinzu und filtrirte von abgeschiedenem Harz ab. Hierauf säuerte ich die klare violette Flüssigkeit stark an und engte auf dem Wasserbade ein, wobei die violette Färbung der Lösung in eine intensiv blaue übergeht. Hierauf gab ich zu dieser Lösung einen Ueberschuss von Sublimat; bei letzterer Operation scheidet sich das Doppelsalz von Basen- und Quecksilber-Chlorid aus, welches ich nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirte und 2—3 Mal aus warmem Alkohol umkrystallisirte. Dieses Salz krystallisirt in mikroskopischen, fast schwarzen, metallglänzenden Nadelchen; es ist sehr schwer löslich in kaltem und warmem Wasser, leichter in Alkohol in der Wärme und sehr leicht in verdünnten Säuren. Die Base selbst giebt Salze mit Salzsäure und Salpetersäure, welche so löslich in Wasser sind, dass sie daraus nicht krystallisirt erhalten werden können. Mit überschüssiger Salzsäure giebt die Base eine blaue Färbung, mit concentrirter Schwefelsäure eine grüne. Alkalien, aber nicht Ammoniak, scheiden die freie Base aus ihren Salzen in der Kälte ab. Dies zeigt, dass in diesen Salzen die sauren Radicale sich nicht mit fünfwerthigem Stickstoff verbinden.

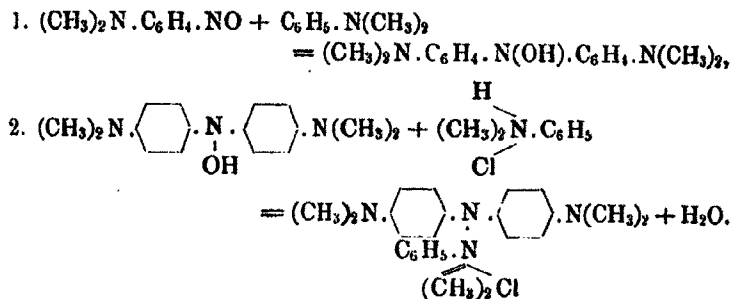
0.1730 g Subst.: 14 ccm N (22°, 726.6 mm). — 0.4285 g Subst.: 0.2775 g AgCl. — 0.1625 g Subst.: 0.2552 g CO₂.

C₂₂H₂₃N₄Cl. HgCl₂. Ber. N 8.42, Cl 15.94, C 43.00.

C₂₂H₂₃N₄Cl. HgCl₂. Ber. » 8.63, » 16.33, » 40.67.

(Bindschedler'sches Violet.) Gef. » 8.87, » 16.09, » 42.80.

Es scheint somit, dass ich in diesem Falle B₁-4-Dimethylamino-B₂-4-dimethylaminomethylphenazonium erhalten habe. Die Bildungsweise desselben kann nur durch das erste Schema erklärt werden:



194. Ludwig Knorr: Ueber eine bequeme Methode zur Darstellung des Acetonylaceton.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.)

(Eingegangen am 21. April.)

Bei meinen Studien über die desmotrop-isomeren Diacetbernsteinsäureester machte ich gelegentlich¹⁾ die Beobachtung, dass der β -Diacetbernsteinsäureester durch Kochen mit Soda- oder Pottasche-Lösung leicht in Acetonylaceton verwandelt werden kann.

Dieses Verfahren ist noch bequemer als die früher²⁾ von mir beschriebene Methode zur Darstellung dieses Diketons.

Man kann zweckmässig die folgende Vorschrift benutzen:

100 Theile Diacetbernsteinsäureester werden mit 600 Theilen einer 20-procentigen Pottaschelösung eine Stunde an einem gut wirkenden Rückflusskühler gekocht. Es resultirt eine klare, gelbgefärbte Lösung, aus der der grösste Theil des Acetonylacetons durch Zusatz von ca. 130 Theilen Pottasche als Oelacht abgetrennt wird. Den Rest entzieht man der Pottaschelösung durch Aether. Das mit Pottasche getrocknete Diketone wird durch Destillation gereinigt.

Es verflüchtigt sich reichlich mit Aether- und Alkohol-Dämpfen, wodurch ein kleiner Verlust entsteht.

Die Ausbeute schwankt zwischen 76 und 80 pCt. der Theorie. Das Acetonylaceton siedet

bei 191° und 750 mm,

» 178° » 500 »

» 137° » 150 » .

Es stellt nach der Destillation bei vermindertem Druck eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die sich allmählich gelb färbt.

Volungewicht d_4^{20} 0.978.

Brechungsindex n_D^{20} 1.428.

Molekularrefraction M_{Na} 30.14.

Berechnet für die Ketoformel: $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. . 30.10.

» » » Enolformel: $CH_3.C(OH).CH.CH.C(OH).CH_3$ 31.98.

In Kältemischung erstarrt das Diketone zu einer Krystallmasse, welche aus Blättchen vom Schmp. — 9° besteht.

Bei der Bestimmung der Constanten des Acetonylacetons erfreute ich mich der Hülfe des Hrn. Thomas Gray, dem ich dafür meinen Dank ausspreche.

Hr. Gray ist damit beschäftigt, das Verhalten des jetzt so leicht zugänglichen γ -Diketons eingehender zu studiren.

¹⁾ Ann. d. Chem. 306, 363, Anmerkung.

²⁾ Diese Berichte 20, 169 und 2100.

195. Thomas Gray: Synthesen mit Acetylaceton.

(I. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 21. April.)

I. Acetylaceton-di-oxalester.

Oxalester condensirt sich leicht mit dem Acetylaceton bei Gegenwart von Natrium als Condensationsmittel. Die Anwendung von Natriumäthylat empfiehlt sich in diesem Falle nicht. Die beste Ausbeute lieferte mir folgendes Verfahren:

Zu 11.5 g Natrium-Draht unter 500 ccm trockenem Aether wird ein Gemisch von 73 g Oxalester und 28.5 g Acetylaceton unter guter Kühlung auf einmal zugegeben. Die Mischung bleibt zunächst in der Kälte, später bei Zimmertemperatur über Nacht stehen und wird zuletzt unter lebhaftem Umschütteln noch eine Stunde zur Vollendung der Reaction auf dem Wasserbade erwärmt.

Das im Aether suspendirte Natriumsalz wird mit trockenem Aether ausgewaschen, in Eiswasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Das Condensationsproduct fällt dabei als schwach gelblich gefärbter Niederschlag aus und wird durch Krystallisation aus Alkohol in Form von fast farblosen, atlasglänzenden, rhomboëdrischen Blättchen vom Schmp. 100–101° erhalten.

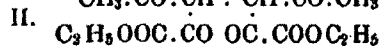
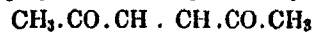
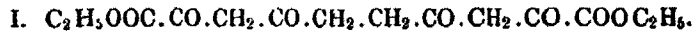
0.1584 g Sbst.: 0.3020 g CO₂, 0.0776 g H₂O.C₁₄H₁₈O₈. Ber. C 53.50, H 5.73.

Gef. » 53.69, » 5.62.

Das Condensationsproduct stellt also den Acetylaceton-di-oxalester dar. Es ist löslich in Aether und Alkohol, schwer löslich in Wasser und löst sich in kochendem Wasser mit gelber Farbe. Seine Lösungen färben sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv kirschroth, weshalb die Substanz sehr wahrscheinlich als Enolform anzusprechen ist.

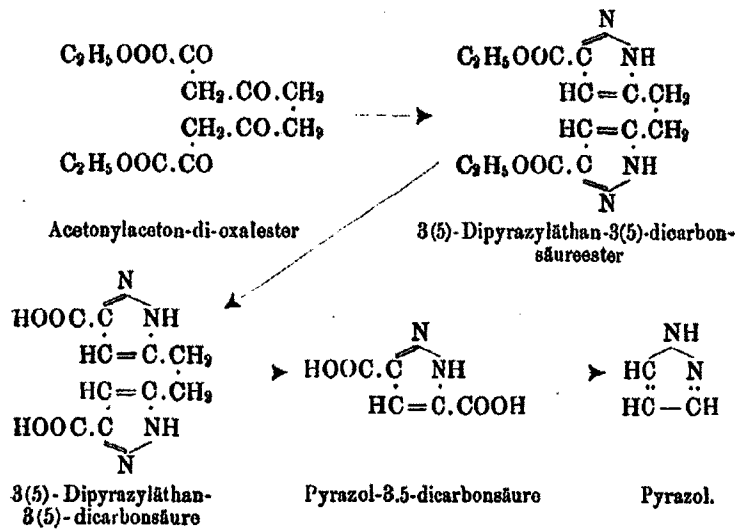
Sie löst sich leicht auch in Natronlauge und Kaliumcarbonat und fällt beim Neutralisiren dieser Lösungen wieder aus.

Für den Acetylaceton-di-oxalester kommen, wenn man zunächst von den Desmotropieverhältnissen absieht und zur Formulirung, der Einfachheit halber, vorläufig die Ketoformel benutzt, die folgenden zwei Formeln in Betracht:

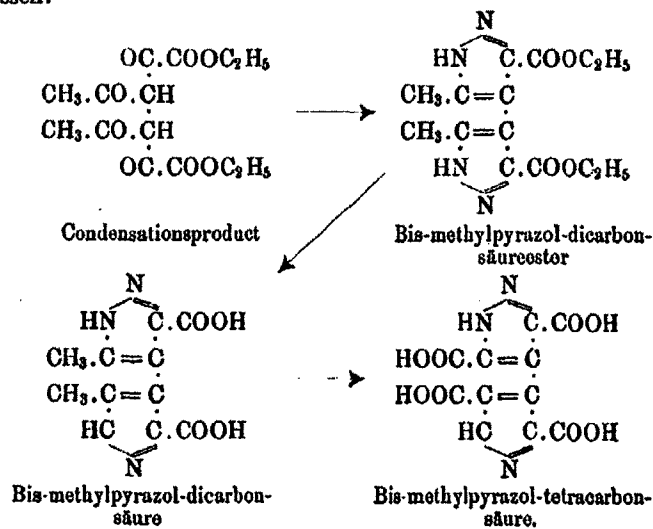


Da zunächst nicht vorausgesehen werden kann, ob die Reste des Oxalesters bei der Condensation in die Methylen-Gruppen oder in die Methyl-Gruppen eintreten, suchte ich diese Frage durch Umwandlung des Condensationsproducts in ein Pyrazolderivat zu ent-

scheiden. Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat konnte ich leicht einen Carbonsäureester der Pyrazolreihe gewinnen. Die diesem Ester zu Grunde liegende Säure lieferte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die bekannte Pyrazol-3-5-dicarbonensäure, welche zur Identifizierung noch weiter durch Destillation in Pyrazol übergeführt wurde. Dadurch halte ich es für bewiesen, dass dem Condensationsproduct Formel I zukommt.



Ein nach Formel II constituirtes Condensationsproduct hätte, in gleicher Weise behandelt, eine Bis-pyrazol-tetracarbonsäure liefern müssen:



Der Acetylaceton-di-oxalester vom Schmp. 100—101° stellt demnach ein Oxydationsproduct des Dekans dar und könnte nach der neuen Nomenclatur als Ester der Dekan-2,4,7,9-tetrondisäure bezeichnet werden.

3(5)-Dipyrazyläthan-3(5)-dicarbonsäureester.

Zu der heissen Lösung von 17 g Acetylaceton-di-oxalester in 100 ccm Alkohol wurden allmählich 6 g Hydrazinhydrat zugefügt. Nach einigen Minuten begann die Ausscheidung von Krystallen. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen war die Condensation beendet. Die Menge der ausgeschiedenen Krystalle betrug 14 g. Das Pyrazolderivat wurde beim Umkrystallisiren aus Alkohol in rhomboëdrischen Platten mit charakteristisch abgestumpften Ecken erhalten. Es schmilzt bei 198—199° und ist schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1440 g Sbst.: 0.2894 g CO₂, 0.0786 g H₂O. — 0.1398 g Sbst.: 22.35 ccm N (21°, 754 mm).

C₁₄H₁₈N₄O₄. Ber. C 54.90, H 5.88, N 18.80.
Gef. » 54.81, » 6.06, » 18.19.

3(5)-Dipyrazyläthan-3(5)-dicarbonsäure.

Durch Kochen mit wässriger Natronlauge lässt sich der Ester leicht verseifen. Die Säure fällt beim Neutralisiren der siedenden alkalischen Lösung als krystallinischer Niederschlag aus. Sie liess sich durch Umkrystallisiren aus 30-procentiger Salzsäure reinigen. In den meisten Lösungsmitteln ist sie sehr schwer löslich. Sie schmilzt unter Gasentwicklung bei 309—310°.

0.1544 g Sbst.: 0.2710 g CO₂, 0.0572 g H₂O. — 0.1476 g Sbst.: 29.3 ccm N (23°, 743 mm).

C₁₀H₁₀N₄O₄. Ber. C 48.00, H 4.00, N 22.40.
Gef. » 47.87, » 4.11, » 22.03.

3(5)-Dipyrazyläthan.

10 g der oben beschriebenen Dicarbonsäure wurden erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufhörte, und das 3(5)-Dipyrazyläthan der braun gefärbten Schmelze durch Kochen mit Alkohol entzogen. Die alkoholische Lösung wurde nach dem Entfärben mit Thierkohle eingedampft und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die so erhaltene Substanz bildet spindelförmige Krystalle vom Schmp. 150—151°. Sie krystallisirt aus Wasser in büschelförmig angeordneten Prismen. Sie löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Aether und ist in Ligroin fast unlöslich.

0.1516 g Sbst.: 0.8282 g CO₂, 0.0854 g H₂O. — 0.1428 g Sbst.: 44.1 ccm N (26°, 754 mm).

C₈H₁₀N₄. Ber. C 59.26, H 6.17, N 34.57.
Gef. » 59.04, » 6.26, » 34.40.

Oxydation der 3(5)-Dipyrazyläthan-3(5)-dicarbonsäure.

3.37 g Dicarbonsäure wurden mit 140 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge unter Rückfluss gekocht und 8.52 g gepulvertes Kaliumpermanganat allmählich eingetragen. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen wurde die vom Mangansuperoxyd abfiltrirte Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt. Der krystallinische Niederschlag wurde aus 30-procentiger Salzsäure umkrystallisirt und bei 120° getrocknet. Die Ausbeute betrug ca. 3 g.

Die Substanz erwies sich als Pyrazol-3-5-dicarbonsäure (Zersetzungspunkt 289°, Knorr und Macdonald, Ann. d. Chem. 279, 218).

0.1504 g Sbst.: 0.2122 g CO₂, 0.0366 g H₂O. — 0.1420 g Sbst.: 22.9 ccm N (24°, 747 mm).

C₈H₄N₂O₄. Ber. C 38.46, H 2.56, N 17.95.
Gef. » 38.48, » 2.70, » 17.94.

Zur weiteren Charakterisirung wurde das schwer lösliche Kaliumsalz dargestellt. Die Säure wurde in Kalilauge gelöst und die Lösung mit überschüssigem Eisessig versetzt.

0.2648 g Salz: 0.1164 g K₂SO₄.

C₈H₃N₂O₄.K. Ber. K 20.10. Gef. K 19.74.

Durch Destillation der Säure wurde schliesslich Pyrazol gewonnen. Die Base krystallisirte aus Ligroin in dünnen Nadeln vom Schmp. 70°. Ihr Pikrat zeigte den Schmp. 159—160°.

196. Br. Pawlewski: Ueber Dichte, Brechungsvermögen und Gehalt der Lösungen von Natriumwolframat.

(Eingegangen am 24. April.)

Angesichts der in verschiedenen Richtungen verfolgten, ziemlich zahlreichen Untersuchungen der Wolframate will ich einen Theil der von mir für wolframsaures Natrium erhaltenen Resultate bezüglich des Gehaltes, der Dichte und des Brechungsvermögens der wässrigen Lösungen dieses Körpers bekannt geben.

Das wolframsaure Natrium krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, welches bereits nach längerem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 100° leicht vollständig abgeben wird. Die Formel WO₄Na₂.2 H₂O (M.-G. = 330.14) verlangt 10.91 pCt. Wasser, und einen solchen Verlust erhält man im Exsiccator

nach Verlauf von einigen Tagen oder beim Erwärmen im Trockenschrank auf 100°.

Die in chemischen Lehrbüchern¹⁾ gemachten Angaben, dass wolframsaures Natrium in 4 Theilen kalten und in 2 Theilen siedenden Wassers löslich ist, sind nicht genau, wie aus der untenstehenden Tabelle ersichtlich ist, sowie auch aus unmittelbaren Löslichkeitsbestimmungen, die ich hier nicht anführe.

In der Tabelle sind die Angaben der Columnen D_{20}^{20} , n_D^{20} und WO_4Na_2 unmittelbar bestimmt worden, die Angaben der Columnen D_4^{20} und $WO_4Na_2 \cdot 2H_2O$ aber berechnet. Die Berechnungen wurden mit Hilfe folgender Formeln ausgeführt:

$$D_4^{20} = D_{20}^{20} \times (0.99827 - 0.00120) + 0.00120$$

$$WO_4Na_2 \cdot 2H_2O = (p \times 830.14) : 294,$$

wo p das gefundene Percent WO_4Na_2 bedeutet.

No.	D_{20}^{20}	D_4^{20}	n_D^{20}	WO_4Na_2 pct.	$WO_4Na_2 \cdot 2H_2O$ pct.
1	1.02016	1.01837	1.33586	2.21	2.48
2	1.03945	1.03760	1.33868	4.26	4.78
3	1.04292	1.04106	1.33901	4.59	5.15
4	1.05831	1.05641	1.34065	6.25	7.01
5	1.07449	1.07254	1.34244	7.88	8.79
6	1.08209	1.08012	1.34336	8.61	9.66
7	1.09687	1.09486	1.34516	10.08	11.31
8	1.12114	1.11905	1.34793	12.30	13.81
9	1.13036	1.12825	1.34902	13.16	14.77
10	1.14392	1.14177	1.35064	14.44	16.21
11	1.16896	1.16673	1.35376	16.56	18.62
12	1.19154	1.18925	1.35664	18.52	20.79
13	1.19938	1.19706	1.35752	19.10	21.44
14	1.20787	1.20553	1.35830	19.74	22.16
15	1.21720	1.21483	1.35933	20.59	23.11
16	1.25041	1.24795	1.36290	23.16	25.99
17	1.25033	1.24886	1.36297	23.30	26.15
18	1.26234	1.25984	1.36469	24.05	27.00
19	1.28143	1.27887	1.36648	25.46	28.58
20	1.33993	1.33720	1.37306	29.50	33.11
21	1.38826	1.38539	1.37934	32.68	36.68
22	1.41072	1.40779	1.38137	33.91	38.06
23	1.47193	1.46882	1.38697	37.30	41.87
24	1.48181	1.48166	1.38871	38.20	42.87
25	1.48595	1.48279	1.38890	38.43	43.14

Lemberg, Chemisch-technisches Laborat. der k. k. technischen Hochschule.

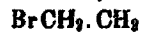
¹⁾ z. B. Roscoe u. Schorlemmer, Ausführliches Lehrbuch der Chemie, 1879, II, 670 u. s. w.

197. A. Pinner: Ueber Pyridincarbonsäuren.

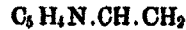
(Eingegangen am 25. April.)

Die im vorigen Heft der Berichte erschienene Abhandlung von Ladenburg und Scholtze über $\alpha\alpha'$ -Methylpyridincarbonsäure (S. 1081) veranlasst mich, im Interesse einiger jüngerer Fachgenossen, schon jetzt die ersten Ergebnisse einer grösseren Untersuchung zu veröffentlichen, welche ich unternommen habe, um, wenn möglich, die Synthese des Nicotins zu verwirklichen. Meine Absicht war, aus dem Aethyl-ester der Nicotinsäure ($C_8H_8N.CO_2C_2H_5$) und Essigester mit Hilfe von Natriumalkoholat den Pyridoylessigester, $C_5H_4N.CO.OH.C_2H_5$, darzustellen, aus diesem mittels Aethylenbromids das Brom-

äthylderivat, $C_5H_4N.CO.CH.CO_2C_2H_5$, zu bereiten und nach der



schönen, von Lipp¹⁾ beschriebenen Methode diese Verbindung in das



Methylpyrrolidinderivat, $CH_3.N \begin{array}{l} \diagdown \\ CH_2 \end{array}$, überzuführen. Leider konnte

ich bis jetzt diese Aufgabe nicht lösen, weil bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Kaliumpyridoylessigester stets starke Verschmierung eintrat und die unerquicklichen Reactionsproducte zu weiterer Verarbeitung sich nicht eigneten. Da jedoch die verschiedenen Pyridoylessigester mit äusserster Leichtigkeit sich darstellen lassen, so hoffe ich, durch Abänderung der Methode zum gesteckten Ziele zu gelangen, ausserdem habe ich einige jüngere Fachgenossen mit der weiteren Untersuchung dieser zu Synthesen so sehr verwendbaren Verbindungen veranlasst.

Seitdem Pyridinbasen als Denaturierungsmittel für Spiritus fabrikmässig dargestellt werden, ist zwar die Beschaffung des Materials für die Bereitung der Pyridincarbonsäuren sehr erleichtert; leider aber scheint die Zusammensetzung des Gemenges von Pyridinbasen, welches jetzt ausschliesslich aus Steinkohlentheer gewonnen wird, eine andere zu sein, als die der Basen des Knochenöls, sodass die schöne Methode von Weidel zur Trennung der Pyridincarbonsäuren nicht vollkommen zum Ziele führt.

Um das Material der für die ausgedehnte Untersuchung erforderlichen Pyridincarbonsäuren zu gewinnen, habe ich aus der Fabrik in Erkner durch das liebenswürdige Entgegenkommen des Hrn. Dr. Spilker, dem ich auch an dieser Stelle dafür Dank abstatte, Pyridinbasen verschiedener Fractionen erhalten, um festzustellen, aus welchen Antheilen sich die einzelnen Pyridincarbonsäuren in vortheilhaftester

¹⁾ Ann. d. Chem. 289, 173.

Weise würden darstellen lassen. Ich habe 12 Proben von je 150 g oxydirt, die zum grösseren Theil innerhalb dreier Grade siedeten und deren Hauptsiedepunkt zwischen 128 und 148° lag. Dabei hat sich herausgestellt, dass die einzelnen Fractionen stets aus einem Gewirre verschiedener Pyridinbasen bestanden, von denen ich als Oxydationsproducte die drei Pyridincarbonsäuren, die $\alpha\alpha'$ -Methylpyridincarbonsäure und die $\alpha\alpha'$ -Pyridindicarbonsäure in grösserer Menge rein darstellen konnte. Da die $\alpha\alpha'$ -Methylpyridincarbonsäure die einzige der sechs isomeren Säuren $C_5H_5N(CH_3).CO_2H$ war, welche in der Literatur noch nicht beschrieben war, so wurde sie von Hrn. Dr. Lewin unter meiner Leitung etwas näher untersucht.

Die Bearbeitung der Pyridinbasen geschah in folgender, von der vorzüglichen, von Weidel angegebenen Methode etwas abweichenden Weise. Je 150 g Pyridinbasen wurden in eine siedende Lösung von 540 g Kaliumpermanganat in 13 L Wasser langsam eingetragen und so langa (mit Rückflusskühlung) gekocht, bis vollständige Entfärbung eingetreten war. Dann wurde die Flüssigkeit in einer Nutsche von dem Brausteinschlamm getrennt, Letzterer noch einmal mit Wasser aufgeköcht und abgesaugt, aus der erhaltenen Lösung durch Destillation die noch vorhandenen, nicht angegriffenen Pyridinbasen entfernt, der Rückstand mit Schwefelsäure bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und auf ein kleines Volumen (etwa 300–400 ccm) eingedampft, darauf mit wenigen Tropfen Schwefelsäure genau neutralisirt und weiter verdampft, bis ein erheblicher Theil des Kaliumsulfats auskrystallisirt war. Jetzt wurde die Flüssigkeit zur Entfernung des Sulfats mit etwa der dreifachen Menge Alkohol versetzt, nach 12-stündigem Stehen vom Kaliumsulfat filtrirt und das Filtrat durch Destillation von Alkohol befreit und zur Trockne verdampft. So wurden im Durchschnitt 210 g eines Gemenges von Kaliumsalzen verschiedener Monocarbonsäuren, zum Theil auch kleiner Mengen Dicarbonsäuren des Pyridins erhalten. Die Trennung dieser Salze von einander gelingt am besten mit Benutzung des von Weidel angegebenen Weges. Die Salzmasse wurde in der anderthalbfachen Menge Wasser gelöst, im Wasserbade auf 70° erwärmt und zur Lösung eine kalt gesättigte Kupferacetatlösung so lange zugesetzt, bis beim Umrühren ein Niederschlag zu entstehen begann. Es ist an der Farbe des Niederschlages sofort zu erkennen, ob das Kupfersalz der Picolinsäure oder das der beiden isomeren Säuren entstanden ist. Ersteres bildet violette Blättchen, welche in heissem Wasser ziemlich leicht sich lösen, Letzteres blaue oder grünblaue, kurze, dicke Prismen, welche in kochendem Wasser völlig unlöslich sind. Bei den Fractionen von Pyridinbasen, welche hauptsächlich bei 128–134° siedeten, besteht der Niederschlag ausschliesslich aus Picolinsäure oder α -Pyridincarbonsäure, und die tiefblaue, nach dem Erkalten von dem Niederschlag getrennte Lösung liefert

bei abermaligem Erhitzen auf 70° und Zusatz von Kupferacetat weitere, sehr erhebliche Mengen desselben Salzes. Es ist namentlich bei den Oxydationsproducten der etwas höher siedenden Fractionen (135 - 142°) rathsam, nicht auf einmal eine sehr grosse Menge Kupferacetat zuzusetzen¹⁾, sondern den Zusatz zu unterbrechen, sobald der Niederschlag sich zu bilden beginnt, und nach dem Erkalten aus dem Filtrat die weitere Fällung zu bewirken, um die Niederschläge in reinerem Zustande zu erhalten.

Die Oxydationsproducte der Basen, welche oberhalb 135° sieden, liefern von diesem violetten Salz um so geringere Niederschläge, je höher sie siedeten, und diejenigen Fractionen, welche höher als 138° sieden, liefern überhaupt kein Kupfersalz der Picolinsäure mehr, enthalten also α -Picolin nicht mehr in nennenswerther Menge.

Die Filtrate wurden wieder auf 70° erwärmt, eine kleine Menge Essigsäure (1—2 ccm) hinzugefügt und mit Kupferacetat bis zur abermaligen Entstehung eines Niederschlags versetzt. (Es wurden meist 500 ccm Acetatlösung gebraucht.) Nach dem Erkalten wurden die blauen oder grünblauen Niederschläge abfiltrirt und eine Probe durch Auskochen mit Wasser auf etwaige Beimengung von violettem, picolinsaurem Salz untersucht. Diese Niederschläge sind, trotzdem sie unter dem Mikroskop als aus völlig einheitlich gestalteten, kurzen, dicken Prismen bestehend erscheinen, Gemenge neutraler Kupfersalze der β - und γ -Pyridincarbonsäure und der $\alpha\alpha'$ -Methylpyridincarbonsäure.

Die von diesen Niederschlägen gewonnenen Filtrate wurden auf etwa die Hälfte eingedampft, wenn nöthig wieder filtrirt, zum Kochen erhitzt und abermals mit Kupferacetat versetzt. Jetzt entstanden kaum krystallinische Niederschläge von basischen Kupfersalzen. Wenn schliesslich die davon gewonnenen Filtrate auch bei längerem Kochen keine Fällung mehr gaben, wurden sie bis zum dicken Syrup eingedampft und die aus Kaliumacetat und leicht löslichen Kupfersalzen bestehende Masse ebenso wie die verschiedenen Niederschläge weiter verarbeitet.

Wie sich bei der weiteren Untersuchung herausstellte, wird aus dem Gemisch der Kaliumsalze der oxydirten Pyridinbasen, welches aus den Salzen der drei isomeren Pyridinmonocarbonsäuren, $C_5H_4N.CO_2H$, dem Salz der $\alpha\alpha'$ -Methylpyridincarbonsäure und dem der $\alpha\alpha'$ -Pyridindicarbonsäure besteht, nach der beschriebenen Methode zuerst das Kupfersalz der α -Pyridincarbonsäure, dann vorwiegend das der γ -Säure neben dem der β -Säure und dem der $\alpha\alpha'$ -Methylpyridincarbonsäure gefällt, während das der Dicarbonsäure in Lösung bleibt.

¹⁾ Bis zur Entstehung des Niederschlags wurden für die Kaliumsalze aus 2 Oxydationsproben (also 400—420 g) meist 750 ccm Kupferacetatlösung gebraucht.

Von der Picolinsäure erhielten wir das Kupfersalz stets in reinem Zustande, dagegen immer ein Gemenge der Kupfersalze der drei anderen erwähnten Monocarbonsäuren.

Die weitere Verarbeitung geschah stets in gleicher Weise durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff. Das Kupfersalz wurde in der nechtfachen Menge Wasser vertheilt und Schwefelwasserstoff so lange in den kochend heiss gemachten Brei geleitet, bis beim Absitzen des Niederschlags die Flüssigkeit vollkommen farblos sich erwies. Jetzt wurde heiss filtrirt, der Niederschlag von Schwefelkupfer mit etwas Wasser wieder aufgeköcht und filtrirt und das Filtrat verdampft. Da die Pyridincarbonensäuren mit Wasserdampf etwas flüchtig sind, so können durch zu langes Eindampfen leicht recht erhebliche Verluste eintreten. Man dampft deshalb die Lösungen, welche β - und γ -Pyridincarbonensäure enthalten, so lange ein, bis eine Krystallhaut sich bildet, filtrirt nach dem Erkalten und dampft das Filtrat wieder bis zur Krystallhautbildung ein und wiederholt diese Operation, bis alles Wasser verdampft ist. Die Lösung der α -Säure (der Picolinsäure) ist bei der Leichtlöslichkeit der Säure so weit einzudampfen, bis genommene Proben beim Erkalten die Säure auskrystallisiren lassen. Durch Umkrystallisiren aus Benzol, worin sie in der Kälte sehr schwer, in der Hitze ziemlich schwer löslich ist, wird diese Säure in durchsichtigen, glänzenden, harten Krystallen vollkommen rein erhalten.

Das Gemisch der β - und γ -Säure wird mit je der fünffachen Menge absolutem Alkohol mehrere Male ausgeköcht und kochend heiss filtrirt, wobei die γ -Säure ungelöst zurückbleibt und durch Umkrystallisiren aus Wasser völlig gereinigt werden kann. Das alkoholische Filtrat lässt beim Erkalten die β -Säure, welche bekanntlich leicht in heissem, sehr schwer in kaltem Alkohol löslich ist, verunreinigt mit etwas γ -Säure, welche sehr schwer in heissem Alkohol löslich ist, auskrystallisiren. Durch wiederholtes Auflösen in heissem, absolutem Alkohol erhält man sie nicht vollkommen rein. Sie zeigt dann einen Schmelzpunkt von etwa 215° statt 234° . Die alkoholischen Filtrate liefern beim Abdestilliren der grössten Menge des Alkohols noch etwas unreine β -Säure, dann aber erhält man Laugen, die erst nach völligem Verjagen des Lösungsmittels allmählich in der Kälte erstarren. Die so erhaltene Substanz ist die α -Methylpyridincarbonensäure, welche sich durch ihre grosse Löslichkeit in Wasser und Alkohol auszeichnet und durch Umkrystallisiren aus Benzol vollkommen rein gewonnen werden kann.

Es ist oben erwähnt worden, dass die Mutterlaugen von den Kupferniederschlägen, welche auch nach viertelstündigem Kochen kein Kupfersalz mehr ausschieden, nach dem Eindampfen und Wiederauflösen mit Schwefelwasserstoff entkupfert worden sind. Die vom

Schwefelkupfer getrennte Lösung, welche neben Essigsäure Kaliumacetat und $\alpha\alpha$ -Pyridindicarbonsäure enthält, wird verdampft, bis beim Erkalten die Masse zum grossen Theil erstarrt, noch heiss mit der vierfachen Menge 80-procentigem Weingeist angerührt und erkalten gelassen. Die Lösung enthält hauptsächlich Kaliumacetat, der Niederschlag aber das Kaliumsalz der Pyridindicarbonsäure. Aus diesem kann man sehr leicht in reinem Zustand ein schwer lösliches Salz der $\alpha\alpha$ -Pyridindicarbonsäure erhalten, wenn man es in der dreifachen Menge kalten Wassers löst und die Hälfte seines Gewichts concentrirte Salzsäure hinzufügt. Es scheidet sich in schönen, langen, dünnen, glänzenden Nadeln das Salz $C_7H_4NO_4K \cdot C_7H_3NO_4 + 3H_2O$ aus:

0.4509 g verloren bei 120° 0.0576 g H_2O und gaben dann 0.0977 g K_2SO_4 . — 0.8575 g verloren bei 120° 0.0453 g H_2O . — 0.2557 g bei 120° getrocknete Sbst.: 16.4 ccm N (24° , 762 mm).

$C_{14}H_6N_2O_8K + 3H_2O$. Ber. H_2O 12.6, K 10.5, N 7.5.
Gef. » 12.6, 12.7, » 11.1, » 7.2.

Bezüglich der Mengenverhältnisse der drei Picoline und des $\alpha\alpha$ -Dimethylpyridins hat sich ergeben, dass die bei 128 — 134° siedenden Antheile hauptsächlich α -Picolin enthalten und zur Bereitung der Picolinsäure sich eignen, dass ferner die zwischen 137° und 142° siedenden Fractionen in etwa gleichen Mengen β - und γ -Picolin, neben wenig α -Picolin und sehr viel Dimethylpyridin, enthalten und sich zur Darstellung der β - und γ -Pyridincarbonsäure (Nicotinsäure und Isonicotinsäure) eignen. Bekanntlich hat Weidel bei der Untersuchung der Pyridinbasen aus Knochenöl in den bei 132 — 140° siedenden Antheilen nur α - und β -Picolin aufgefunden¹⁾.

Die Esterificirung der Säuren ist in der Weise ausgeführt worden, dass die betreffende Carbonsäure mit der achtfachen Menge absoluten Alkohols am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt und Salzsäuregas eingeleitet wurde. Da die zunächst sich bildenden salzsauren Salze der vier erwähnten Monocarbonsäuren auch in heissem Alkohol schwer löslich sind, muss die Salzsäure, um Verstopfungen zu vermeiden, durch ein Rohr mit weiter Oeffnung eingeleitet werden. Allmählich entsteht eine völlig klare Lösung in dem Maasse, wie die Esterificirung vorschreitet. Nachdem die Flüssigkeit klar geworden, leitet man noch etwa 15—20 Minuten Salzsäuregas in langsamem Strome hindurch, lässt erkalten, destillirt den überschüssigen Alkohol im Vacuum ab und zersetzt den Rückstand mit einer concentrirten Lösung von Kaliumcarbonat. Das sich abscheidende Oel wird in etwas Aether aufgenommen, mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und durch Destillation im Vacuum gereinigt. Bei der Abscheidung der Ester aus ihren salzsauren Salzen durch Kalium-

¹⁾ Vergl. Marcuse und Wolfenstein, diese Berichte 32, 2526.

carbonat, vielleicht schon beim Abdestilliren des salzsäurehaltigen Alkohols, wird meist ein nicht unerheblicher Theil der Ester verseift. Es lohnt deshalb, die wässrigen Laugen, welche die Kaliumsalze der Säuren enthalten, wieder mit Kupferacetat zu fällen, um die Säuren wieder zu gewinnen.

Setzt man zu einem Gemisch von einem Pyridincarbonsäureester und etwas mehr als der berechneten Menge Essigester die berechnete Menge Natriumalkoholat, so findet erhebliche Erwärmung statt, und nach kurzer Zeit erstarrt der Brei zu einer harten Masse. Die so entstandenen Natriumsalze der Pyridoylessigester, $C_5H_4N.C(ONa):CH.CO_2.C_2H_5$, die in Wasser und in heissem Alkohol leicht löslich und aus Alkohol leicht umzukrystallisiren sind, lassen auf vorsichtigen Zusatz von Essigsäure die freien Pyridoylessigester als Oele sich abcheiden. Es ist jedoch bisher nur bei der γ -Säure gelungen, den freien Ester in reinem Zustande zu gewinnen, weil dieser fest ist, während die beiden andern flüssig sind und auch bei der Destillation im Vacuum sich zersetzen. Dagegen kann man sehr leicht in reinem Zustande die Kaliumsalze und die Kupfersalze, Erstere durch Zusatz concentrirter Kaliumcarbonatlösung, Letztere von Kupferacetat, gewinnen. Die salzsauren Salze der Ester sind viel leichter zersetzlich als die Metallsalze. Ueber die Eigenschaften und die weitere Untersuchung dieser Verbindungen soll demnächst berichtet werden.

Bei dieser Untersuchung wurde ich von den HHrn. Donchi, Lewin und Drexler, welche die eingehendere Untersuchung der Pyridoylessigester übernommen und zum Theil bereits ausgeführt haben, unterstützt.

198. A. Pinner und J. Lewin: Ueber $\alpha\alpha'$ -Methylpyridincarbon säure.

(Mitgetheilt von Hrn. Pinner in der Sitzung vom 9. April.)

Wie in der vorhergehenden Abhandlung ausgeführt ist, erhält man durch Oxydation der bei $135-142^\circ$ siedenden Antheile der aus dem Steinkohlentheer isolirten Pyridinbasen mittels Kaliumpermanganats die Kaliumsalze verschiedener Säuren, die sich zunächst durch die Kupfersalze, dann durch ihre verschiedene Löslichkeit in reinem Zustande erhalten lassen. Nach dem Auskrystallisiren der β - und γ -Pyridincarbon säure erhält man schliesslich syrupdicke Lösungen, welche allmählich zu einem festen Kuchen erstarren. Diese Massen stellen die in der Literatur noch nicht beschriebene sechste Methylpyridincarbon säure dar. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol, in welchem sie in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte schwer löslich ist, gereinigt, bildet sie lange, weisse, schöne, glänzende Nadeln, die

bei 84—85° schmelzen und wasserfrei sind. In Wasser und Alkohol ist die Säure äusserst leicht löslich.

0.1504 g Sbst.: 0.3332 g CO₂, 0.0696 g H₂O. — 0.1718 g Sbst.: 0.38879 g CO₂, 0.0821 g H₂O. — 0.1475 g Sbst.: 0.3285 g CO₂, 0.0676 g H₂O. — 0.2238 g Sbst.: 19.4 ccm N (14°, 754 mm).

C₇H₇NO₂. Ber. C 61.31, H 5.11, N 10.22.
Gef. » 60.42, 60.91, 60.74, » 5.14, 5.31, 5.01, » 9.86.

Das Chlorhydrat, C₇H₇NO₂.HCl, bildet in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche, bei 138° schmelzende Blätter.

Das saure Sulfat, C₇H₇NO₂.H₂SO₄, bildet in kaltem Alkohol schwer lösliche, farblose, stark glänzende, hexagonale Prismen.

0.2152 g Sbst.: 0.2095 g BaSO₄.

Ber. H₂SO₄ 41.7. Gef. H₂SO₄ 41.6.

Das Baryumsalz, (C₇H₆NO₂)₂Ba, durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt, bildet glänzende Blätter, die nicht in Alkohol, leicht namentlich in warmem Wasser löslich sind.

0.2064 g Sbst.: 0.118 g BaSO₄.

Ber. Ba 33.5. Gef. Ba 33.62.

Das Kupfersalz, (C₇H₆NO₂)₂Cu, krystallisiert entweder mit einem oder mit zwei Mol. Wasser. Es wurde aus der mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat neutralisirten Lösung der Säure auf Zusatz von Kupferacetat erhalten. Aus heissen, verdünnten Lösungen scheidet sich allmählich das Salz mit 2 H₂O in prachtvollen, bläulich-grünen, zugespitzten Prismen aus, während aus concentrirteren Lösungen das Salz mit 1 H₂O in blauen, tafelförmigen Krystallen erhalten wird. Beide Salze sind in Wasser schwer löslich.

Das prismatische Salz verlor bei 120—140° 9.34 pCt. Wasser (berechnet für 2 H₂O 9.7 pCt.) und lieferte 16.66 pCt. Cu (berechnet für (C₇H₆NO₂)₂Cu + 2 H₂O : 17.09 pCt. Cu).

Das blaue Salz verlor bei 120—140° 5.8 pCt. H₂O (berechnet für 1 H₂O : 6.7 pCt.) und lieferte 17.3 pCt Cu (berechnet für (C₇H₆NO₂)₂Cu + H₂O : 18.05 pCt. Cu). Das Salz war nicht vollständig trocken.

Endlich wurde diese Methylpicolinsäure zur weiteren Feststellung ihrer Constitution zur Dicarbonsäure oxydirt und die αα'-Pyridindicarbonsäure erhalten.

199. Ed. Schaer: Zur Frage der hygienischen Bedeutung der Nitrite im Trinkwasser.

(Eingegangen am 12. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Im Anschlusse an die bemerkenswerthen Ausführungen des Hrn. L. Spiegel: »Die Bedeutung des Nitrit-Nachweises im Trinkwasser« (diese Berichte 33, 639), möchte ich mir gestatten, auf einen kürzeren Aufsatz zurückzuverweisen, den ich vor längerer Zeit¹⁾, an eine Mittheilung von E. Griessmayer²⁾ anknüpfend, in diesen Berichten veröffentlicht habe. Es wurde darin der Thatsache Erwähnung gethan, dass in den Zellen und Zellgeweben zahlreichster pflanzlicher und thierischer Organismen, wie dies durch systematische Versuche und Beobachtungen wohl zuerst von C. F. Schönbein ermittelt worden ist, eiweissartige, als Fermente wirkende Stoffe enthalten sind, denen neben anderweitigen Fermentwirkungen auch das Vermögen der Zerlegung des Wasserstoffsperoxyds sowie der energischen Reduction der Nitrate zukommt. Diese verschiedenen, fermentartigen, chemischen Wirkungen, zu welchen in manchen Fällen auch noch die Fähigkeit der Ozonisation des Luftsauerstoffs hinzutritt, erscheinen nach Schönbein's späteren Untersuchungen namentlich dadurch als unter sich verknüpft, d. h. von einer gemeinsamen Grundursache abhängig, dass ein und derselbe Einfluss, wie z. B. die einmalige Erhitzung oder die temporäre Gegenwart auch nur kleiner Mengen von Cyanwasserstoff die verschiedenen Fähigkeiten gleichzeitig aufhebt oder sehr erheblich abschwächt, was in auffallender Weise gerade bei der reducirenden Wirkung jener fermentartigen Materien auf Nitrate zutrifft.

In neuerer Zeit sind durch sehr zahlreiche Beobachtungen sowohl in pflanzlichen, wie in thierischen Zellen und Zellcomplexen weitere Fermentmaterien aufgefunden und theilweise isolirt worden, denen die s. Z. von Schönbein für die fermentartige Beschaffenheit von organischen Materien bezw. von Eiweissstoffen als mehr oder weniger charakteristisch bezeichneten Eigenschaften zukommen. Dahin gehören nicht allein die verschiedenen, den Sauerstoff activirenden Fermentsubstanzen, die in neuerer Zeit unter dem Namen »Oxydasen« zusammengefasst worden sind, sondern auch manche andere Fermente, welche hydrolytische oder sonstige Spaltungen bewirken und gleichzeitig Wasserstoffsperoxyd katalysiren, ja selbst gewisse »Toxalbumine«, welche wie Abrin oder Ricin oder ähnliche Materien in

¹⁾ Bemerkungen über die Reduction der Nitrate durch pflanzliche und thierische Organismen. Diese Berichte 9, 1068.

²⁾ Die Reduction der Nitrate durch Bacterien. Diese Berichte 9, 335.

Robinia Pseudacacia ¹⁾ und Samen der *Anona squamosa* ²⁾ ebenfalls Fermentwirkungen äussern. Ob und in wie weit allen diesen Substanzen auch die Fähigkeit der starken Reduction salpetersaurer Salze innewohnt, wird durch weitere sorgfältige Prüfungen zu eruiern sein. Soviel lässt sich aber jetzt schon mit Sicherheit annehmen, dass nämlich fermentartige Stoffe verschiedener Categorien, mit der Fähigkeit der Reduction von Nitraten begabt, in der Natur sehr verbreitet sind und demnach sehr leicht, sei es auf directem, sei es auf indirectem Wege in den Bereich von Trinkwasser gelangen und ihre specifische Wirkung äussern können. Und da schon zur Zeit der Beobachtungen Schönbein's solche nitratreducirende organische Materien fermentartiger Natur nicht allein in phanerogamischen und cryptogamischen Pflanzengeweben sowie in thierischen Organen, sondern auch für einfachste, einzellige, pflanzliche und thierische Organismen nachgewiesen oder zum Mindesten sehr wahrscheinlich gemacht wurden, so liegt die Annahme nahe, dass dieselben speciell auch in der so grossen und hygienisch bedeutsamen Abtheilung der Schimmelpilze, Spaltpilze und Coccen nebst einzelligen Algen eine nicht geringe Verbreitung aufweisen, gleichgültig, ob es sich in den einzelnen Fällen um unschädliche oder pathologisch wirkende Bacterien u. s. w. handelt.

Andererseits darf, mit Rücksicht auf die so wichtigen Fragen der Nitrification, daran erinnert werden, dass die schon von früheren Forschern, nicht zum Wenigsten von Schönbein selbst, geäusserte und theilweise durch chemische Erfahrungen erwiesene Vermuthung, nach welcher die unter Mitwirkung von Mikroorganismen erfolgende Nitrication des Ammoniaks in zwei Stadien, Bildung von Nitrit und spätere Ueberführung in Nitrat, erfolgt, u. A. namentlich durch die in das letzte Decennium fallenden Untersuchungen und Entdeckungen von Winogradsky vollauf bestätigt worden ist, nachdem diesem Forscher die Auffindung und Isolirung specieller, jene beiden Vorgänge einleitender und bewirkender Bacillen geglückt war. Wenn nunmehr, unter Miterwägung der Schlüsse, welche früher aus dem Vorkommen nachweisbarer, wenn auch nicht immer erheblicher Nitritmengen in einem Trinkwasser gezogen zu werden pflegten, nach den Deutungen gefragt wird, welche die Auffindung von Nitrat bei Wasseruntersuchungen nach dem neueren Stand unserer chemisch-botanischen Kenntnisse zulässt, so dürfte sich ergeben, dass die Zahl der Möglichkeiten, d. h. der Vorgänge, welche sich entweder im Wasser selbst oder in verschiedenen, mit dem Trinkwasser eventuell in Contact tretenden Regionen des Bodens (wie z. B. Zersetzungsherden

¹⁾ Power und Cambier, Amerik. Pharm. Rundschau 1890, 8 und 29.

²⁾ Nach L. Weil in einer im hies. Pharm. Inst. oben abgeschlossenen Diss. Arbeit.

organischer Substanzen) abspielen und einen Nitritgehalt des Wassers bewirken können, keine ganz geringe ist. Fassen wir hier auch nur die wichtigsten der denkbaren Fälle in's Auge, so kann in Frage kommen: 1. Eindringen der in den meteorologischen Niederschlägen enthaltenen Nitate in Trinkwasser; 2. Reduction der allgemein verbreiteten Nitate durch stark reducirende organische Verbindungen verschiedener Categorien, welche bei Fäulniss, bezw. Zersetzung thierischer oder pflanzlicher Materien, namentlich aus Eiweissstoffen, zu entstehen pflegen; 3. Reduction von Nitraten durch fermentartige Materien, welche in den Zellen namentlich pflanzlicher Organismen und Mikroorganismen vorkommen, gleichgültig, ob es sich dabei um pathogene oder nicht pathogene Organismen handelt; 4. Bildung von Nitriten aus Ammoniak durch die mit ihren Lebensvorgängen verknüpfte, sauerstoff-activirende Wirkung verschiedener, theils pathogener, theils nicht pathogener, Mikroorganismen.

Was den ersten Punkt betrifft, nämlich den Nitritgehalt atmosphärischer Niederschläge, auf welchen bereits Schönbein bei seinen Untersuchungen hingeführt worden ist, so ist derselbe schon von Spiegel erwähnt worden, der mit Recht bei diesem Anlasse auch auf den relativ hohen Nitritgehalt des Wasserdampfes bezw. Wassers hinweist, welches mit der Luft eines Raumes in Berührung steht, in welchem rasche Verbrennungen vor sich gehen, d. h. Feuer oder kleinere Flammen brennen, in deren Umgebang z. B. durch einen feuchten Schwamm leicht und rasch nachweisbare Mengen Ammonitrit aufgesogen werden.

Bezüglich der zweiten Frage der Entstehung von Nitriten aus Nitraten durch die reducirenden Wirkungen diverser Zersetzungsproducte organischer Materien möge hier an die zwar längst bekannte, aber meines Erachtens bei Beurtheilung chemischer Beobachtungen und Untersuchungsergebnisse nicht immer genügend berücksichtigte Thatsache erinnert werden, dass sowohl bei zahlreichen Reductionerscheinungen, wie bei manchen Oxydationsprocessen das Verhalten vieler, verschiedenen Gruppen angehöriger Stoffe oft sehr entschieden von dem abweicht, was nach dem allgemeinen chemischen Charakter der betreffenden Substanzen erwartet werden sollte. Zahlreiche oxydable Materien zeigen hinsichtlich ihrer reducirenden Wirkungen gewissermaßen ein electives Verhalten, welches aus ihren sonstigen Eigenschaften nicht mit Sicherheit vorauszusehen ist, ebenso wie bekanntlich gewisse Oxydationsmittel manchen Substanzen gegenüber sich nahezu indifferent verhalten, während a priori eine ausgesprochene oxydirende Wirkung wahrscheinlich wäre. So wirken verschiedene Reductionsmittel nur auf freie Salpetersäure reducirend, andere auch auf die in den Nitraten gebundene; und in letzterer Beziehung ist sicherlich das ziemlich kräftige Reductionsvermögen der schon oben

erwähnten, Fermentcharakter tragenden, eiweissartigen Substanzen in pflanzlichen und thierischen Geweben bemerkenswerth. Schon aus den eben angeführten Gründen dürfen somit Schlüsse, die aus einem Nitritgehalt des Wassers auf das Vorhandensein reducirender Fäulnisproducte gezogen werden wollen, nur auf Grund sorgfältiger experimenteller Erfahrungen wirklichen Werth beanspruchen, während Reductionen nach blossen chemischen »Wahrscheinlichkeiten« gelegentlich zu bedenklichen Irrthümern führen können.

Ueber die zuerst von Schönbein beobachtete Reduction von Nitraten durch den Zellinhalt sowohl von Mikroorganismen als von Makroorganismen pflanzlicher Natur soll hier weiter nichts bemerkt werden, als dass die reducirende Wirkung solcher fermentartiger Materien sich von der Reducionswirkung beliebiger gewöhnlicher Reducionsmittel, wie etwa Schwefelwasserstoff, Eisenoxydul, aromatische Amine, Pyrogallol, Aldehyde u. s. w. dadurch unterscheidet, dass dieselbe durch Erwärmung auf 90—100° bleibend, dagegen durch Blausäurezusatz für die Dauer des Contacts aufgehoben oder, im letztgenannten Falle, in sehr auffälligem Grade gehemmt wird, eine Erscheinung, für welche schon früher der Ausdruck »Blausäurestarre« gebraucht worden ist. Diese temporäre, d. h. an die Berührung der sonst chemisch nicht veränderten reducirenden Substanz mit dem Gifte gebundene Hemmungswirkung, die sich ja auch hinsichtlich des katalytischen Vermögens solcher Stoffe (Zerlegung des Wasserstoffsperoxyds) geltend macht, ist für diese fermentartigen Eiweissstoffe in lebenden Pflanzenzellen (Albumosen?) sehr bezeichnend und verdient wohl eingehenderes weiteres Studium¹⁾. Im Uebrigen muss auch noch darauf hingewiesen werden, dass nach Schönbein's früheren Beobachtungen das reducirende Vermögen jener in pflanzlichen Organismen enthaltenen Materien sich nicht auf die Ueberführung von Nitraten in Nitrite beschränkt, sondern bei längerem Contact auch die weitere Reduction der salpetrigsauren Salze bedingt. Es ist ersichtlich und für die Trinkwasseruntersuchung nicht ohne Bedeutung, dass auf diese Weise kleinere Nitritmengen unter Umständen in relativ kurzer Zeit zum Verschwinden gebracht werden können. Nach den Erfahrungen, die mit dem in den Hefezellen als Protoplasmabestandtheil enthaltenen Enzym (Zymase) gemacht worden sind und die eine Wandlung verschiedener, früherer, dogmatischer Ansichten herbeiführen müssen, wird es für die Wasser-

¹⁾ Siehe weitere Angaben über diese Erscheinungen in meiner Abhandlung: »Ueber Einwirkungen des Cyanwasserstoffs, des Chloralhydrats und des Chloralcyanhydrins auf Enzyme, auf keimfähige Pflanzensamen und auf niedere Pilze in »Festschrift zum 50-jährigen Doctorjubiläum der Prof. A. von Koelliker und K. von Naegeli, von der Universität u. s. w. in Zürich« 1891, 125.

hygiene gleichgültig sein, ob wir die mehrfach erwähnten, sei es in einzelligen, sei es in vielzelligen, pflanzlichen oder thierischen Organismen vorhandenen, die Nitrate reducirenden und das Wasserstoffsuperoxyd zerlegenden, fermentartigen Stoffe als sog. lösliche Fermente oder Enzyme (nach Art des Malzfermentes der keimenden Cerealien oder des Speichelfermentes), oder aber als Fermentmaterien betrachte, wie bisher für die Hefe und viele andere Fermentorganismen angenommen, als Protoplasmatheile »organisirte« sind und somit ihre Fermentwirkungen (z. B. die Zuckerspaltung oder die Nitratreduction) als directe Lebensäusserungen und Stoffwechselvorgänge erscheinen lassen. Es bilden diese vom Zellinhalt lebender Organismen ausgehenden Reductionswirkungen (von der Stufe der Nitrate bis zu der des Ammoniaks), welche vermuthlich bei den Fäulnisbakterien eine nicht unwichtige Rolle spielen, gewissermassen ein Gegenstück zu den oben an vierter Stelle genannten Oxydationsvorgängen, d. h. der stufenweisen Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure, welche bei anderen Kategorien von ein- oder mehrzelligen Organismen durch Vermittelung der ihrem Protoplasma zugehörigen Oxydationsfermente bewirkt werden. Von diesem Gesichtspunkte aus wird zwar nicht gelängnet werden können, dass ein Nitritgehalt des Wassers in zahlreichen Fällen, besonders da, wo er nicht aus den atmosphärischen Niederschlägen stammt, auf vorhandene Organismen, namentlich Mikroorganismen hinweist, jedoch ohne dass eine solche Beziehung jeweilen zugleich Aufschluss über die sanitärisch gefährliche oder ungefährliche Natur der betreffenden kleinsten Lebewesen zu geben vermöchte.

So lange uns einerseits über die nitrificirende, andererseits über die »denitirende« bzw. desoxydirende Wirkung zahlreicher Gruppen von niederen und niedersten Organismen nicht noch weit eingehendere Kenntnisse und Erfahrungen zur Verfügung stehen, werden wir mit dem anfangs genannten Autor (L. Spiegel, l. c.) zugeben müssen, »dass dem Nachweis von Nitriten weder im positiven, noch im negativen Sinne ausschlaggebende Bedeutung für die Wasserprüfung zukommt«. Selbstverständlich verfolgen die vorstehenden Ausführungen, welche im Wesentlichen nur bekannte Thatsachen berühren, nicht zum Wenigsten den Zweck, jüngere Kräfte zur Anhandnahme von Untersuchungen anzuregen, welche, ob auch theilweise mühevoll und zeitraubend, geeignet sind, die Bedeutung der chemischen Wasseruntersuchung für die praktische Hygiene zu klären und damit die Letztere zu fördern.

Strassburg, im April 1900.

200. Béla v. Lengyel: Ueber radioactives Baryum.

[Vorläufige Notiz.]

(Eingegangen am 2. April.)

Nachdem die Uranstrahlen von Becquerel entdeckt waren und G. C. Schmidt gezeigt hatte, dass die Thoriumverbindungen ähnliche Strahlen aussenden, fand das Ehepaar Curie im Uranpecherz eine radioactive Substanz, deren Strahlung die des Urans um das 400-fache übertrifft. Sie vermuthen in der Substanz ein bisher unbekanntes Element, das in seinen chemischen Reactionen mit dem Wismuth übereinstimmt, und das sie »Polonium« nannten¹⁾. Es gelang ihnen nicht, das Polonium vom Wismuth zu scheiden.

Dieselben Forscher in Gemeinschaft mit M. G. Beiront isolirten im selben Jahre noch eine weit activere Substanz aus der Pechblende, in welcher sie ebenfalls ein bisher unbekanntes Element vermuthen, das sie »Radium« nannten²⁾. Das Radium besitzt die chemischen Eigenschaften des Baryums und lässt sich von diesem ebenso wenig trennen, wie das Polonium vom Wismuth. Demarcey untersuchte das Spectrum des radioactiven Baryums und fand neben den sehr intensiven Linien des Baryums eine fremde Linie, welche dem Radium zu gehören scheint. Frau Sklodowska Curie bestimmte das Atomgewicht des activen Baryums und fand dasselbe um 8 Einheiten höher als das des inactiven Baryums. Die Existenz des Radiums in radioactiven Baryumverbindungen wird durch die Radioactivität, das Spectrum und das höhere Atomgewicht begründet.

F. Giesel hatte das radioactive Baryum ebenfalls aus der Pechblende dargestellt. Er verfuhr nach einer wesentlich anderen Methode, als sie von Curie's angewandt war. Aus 1000 kg rohem Material erhielt er 15 g radioactives Baryumpräparat. Er fand auch das Polonium, und zwar an Blei haftend³⁾.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass Debierne ebenfalls aus der Pechblende eine sehr active Substanz isolirt hatte, deren Eigenschaften denen des Titans gleichkommen⁴⁾.

Es haben sich noch viele andere Forscher mit den radioactiven Körpern beschäftigt; ihre Untersuchungen beziehen sich aber beinahe ausschliesslich auf die von diesen Körpern emittirten Strahlen.

Somit kennen wir derzeit radioactive Körper, die von fünf verschiedener Herkunft sind: die Verbindungen des Urans, Thoriums, Poloniums, Radiums und des Debierne'schen, dem Titan ähnlichen Körpers. Uran und Thorium sind längst bekannte, chemisch gut

1) Compt. rend. 127, 175.

2) Compt. rend. 127, 1215.

3) Arch. f. wissenschaft. Photographie Bd. 1, 297.

4) Compt. rend. 129, 593.

definierte, einfache Körper; hingegen sind die drei letztgenannten zur Zeit nur hypothetische Elemente. Von diesen drei hypothetischen Elementen ist das Radium insofern am besten bekannt, als darüber die meisten Angaben vorliegen. Durch die objective Beurtheilung dieser Angaben kommt man kaum zu der Ueberzeugung, dass das Radium ein existirendes Element sei. Für die Existenz dieses Elementes kommen in chemischer Hinsicht hauptsächlich zwei Umstände in Betracht, nämlich das höhere Atomgewicht des radioactiven Baryums und das Spectrum desselben. Frau Curie fand das Atomgewicht des radioactiven Baryums um 8 Einheiten grösser als das des inactiven, und daraus folgert sie, dass das Radium existiren müsse. Wenn wir aber annehmen, dass das Radium, da es dem Baryum so überaus ähnlich ist, zweierthig ist und ein ebenso hohes Atomgewicht hat wie Uran; wenn wir ferner das von Frau Curie gefundene Atomgewicht des radioactiven Baryums (145.8) unserer Rechnung zu Grunde legen, so zeigt sich, dass das Präparat, mittels welchem das Atomgewicht des radioactiven Baryums bestimmt wurde, ungefähr 2 pCt. Radiumchlorid hätte enthalten müssen. Das ist eine beträchtliche Menge, und es ist schwer voranzusetzen, dass eine solche Menge eines fremden Elementes während der verschiedenen chemischen Umsetzungen sich nicht verrathen hätte.

Auch wenn man eine weitgehende chemische Aehnlichkeit von Radium und Baryum voraussetzt, in Folge welcher die beiden Elemente von einander mittels der gewöhnlichen analytischen Methoden nicht unterschieden und getrennt werden können, auch dann ist es schwer, das Radium als ein existirendes Element anzunehmen. Demarcey hat das Spectrum des radioactiven Baryums untersucht und darin nur eine Linie gefunden, welche neben den überaus intensiven Baryumlinien sichtbar war und welche nicht dem Baryum angehörte. Das Spectrum des Calciums, Strontiums und Baryums ist vom selben Typus; sie bestehen aus scharfen Linien und verwaschenen Streifen; sogar die Gruppierung der Linien und Streifen ist eine ähnliche. Es liesse sich erwarten, dass das Radium, das dem Baryum beinahe bis zur Identität ähnlich ist, ein ähnliches Spectrum zeigen würde.

Auch das kann man nicht ausser Acht lassen, dass diese neuen hypothetischen Elemente immer an anderen wohlbekanntem, chemischen Elementen haftend gefunden wurden. Curie's fanden das Polonium an Wismuth, Giesel an Blei haftend; Radium haftet an Baryum, Debiérne's Element an Titan. All' diese radioactiven Körper haben dieselbe Quelle, das Uranpfecherz, aus welchem sie auf analytischem Wege abgeschieden wurden.

Es ist kaum zu begründen, dass chemische Elemente existiren, die von anderen wohlbekanntem sich durch nichts als ihre Radio-

activität unterscheiden; man kann es kaum voraussetzen, dass diese Elemente, welche in verschiedene Verbindungen überführt werden können, ihre Gegenwart bei den chemischen Umwandlungen auch nicht in einem einzigen Falle anders als durch ihre Radioactivität verrathen.

Derartige Ueberlegungen haben mich veranlasst, die Frage, ob die radioactiven Körper neue Elemente enthalten, experimentell zu untersuchen. Nachdem alle bis jetzt bekannten radioactiven Körper, die ein neues Element enthalten sollen, aus dem Uranpecherz durch analytische Methoden abgeschieden wurden, wählte ich zur Entscheidung der mir vorgelegten Frage die synthetische Methode. Es ist nämlich klar, dass die Frage, ob das Radium ein existirendes chemisches Element sei, verneinend beantwortet werden müsse, sobald es gelingt, gewöhnliches, inactives Baryum in radioactives zu verwandeln. Dieses wäre gleichsam die synthetische Darstellung des Radiums.

Meine in dieser Richtung ausgeführten Versuche haben ein positives Resultat ergeben. Es zeigte sich, dass man gewöhnliches Baryum in radioactives verwandeln kann, welches alle die von verschiedenen Forschern beobachteten Eigenschaften des radioactiven Baryums zu besitzen scheint.

Bezüglich der Darstellung des radioactiven Baryumsulfats sei vorläufig nur das Folgende bemerkt: Man schmilzt Uranylнитrat mit 2—3 pCt. Baryumnitrat zusammen, verjagt durch anhaltendes Glühen soweit als möglich die Salpetersäure und schmilzt die hinterbliebenen Oxyde im elektrischen Bogen. Die Schmelze wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung eingedampft, wobei sich ein grosser Theil des Baryts als Nitrat abscheidet. Die heisse Lösung giesst man von den Krystallen ab, verdünnt mit dem 3—4-fachen Wasser und fällt das radioactive Baryumsulfat mit Schwefelsäure. Man erhält im Verhältniss zur angewandten Menge Baryumnitrat nur wenig Sulfat. Ich erhielt bei Anwendung von 20 g Baryumnitrat 3—5 g Sulfat, welches ohne Zweifel noch mit gewöhnlichem Baryumsulfat in hohem Grade verunreinigt ist.

Die Bedingungen, welche zur Bildung des radioactiven Baryums am günstigsten sind, sind bis jetzt nicht festgestellt. Die Thatsache aber, dass man auf die oben angegebene Weise ein radioactives Baryumsulfat erhält, scheint mir wichtig genug zu sein, um sie in einer vorläufigen Notiz zu veröffentlichen.

Ich habe bis jetzt drei Verbindungen dargestellt: das radioactive Baryumsulfat und aus diesem das Chlorid und das Carbonat.

Das radioactive Baryumsulfat fällt aus der Lösung als ein feiner, weisser, am Glas etwas klebender Niederschlag, wenn man die saure Lösung mit Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salz versetzt.

Der Niederschlag, mit heissem Wasser gut gewaschen, getrocknet und gegläht, ist weiss, mit einem Stich in's Gelbliche, vielleicht von einer Spar Uran. Die Substanz wurde in ein kleines Glasgefäss geschüttet, dessen Boden ein dünnes Glimmerblättchen bildete, und das Gefäss auf eine, in schwarzes Papier gehüllte, empfindliche (Schleussner'sche) photographische Platte gestellt. Nach zwei Stunden wurde die Platte entwickelt und es erschien ein dem Querschnitt des Gefässes entsprechender, kräftiger, schwarzer Fleck. Das Präparat war somit radioactiv und die Activität desselben nahm nach mehreren Tagen zu.

Präparate von verschiedener Darstellung zeigten dieselbe Eigenschaft.

Die Radiumstrahlen durchdringen bekanntlich dünne Metallschichten; das von mir dargestellte active Baryumsulfat emittirt Strahlen, welche dieselbe Eigenschaft besitzen. Eine Kupfermünze wurde zur Hälfte so dünn abgefeilt, dass die Dicke des abgefeilten Theiles ungefähr $\frac{1}{3}$ so stark war als die andere Hälfte. Die Münze wurde zwischen das active Baryumsulfat enthaltende Gefäss und die in schwarzes Papier gehüllte empfindliche Platte gelegt und das Ganze 3 Stunden stehen gelassen. Nach der Entwicklung zeigte sich, dass die Stelle, welche der dickeren Kupferschicht entsprach, auf der Platte weiss blieb, die Stelle, entsprechend der dünneren Kupferschicht, grau war und das Bild der Kupfermünze mit einem intensiv schwarzen Rande umgeben war. Den schwarzen Rand erzeugten die Strahlen, welche die Platte ausserhalb der Kupfermünze direct trafen.

Die Radiumstrahlen erleuchten den Baryumplatincyauid-Schirm; die Strahlen meines Präparates haben, obwohl in geringerem Grade, dieselbe Eigenschaft. Durch die Radiumstrahlen wird die Luft elektrischer Leiter, die Strahlen des dargestellten activen Baryumsulfats machen die Luft ebenfalls und zwar in hohem Grade leitend.

Das aus dem activen Baryumsulfat dargestellte Carbonat und Chlorid haben sich ebenfalls als activ erwiesen.

Soweit reichen vorläufig meine Versuche. Sie sind bei weitem nicht genügend, um die Frage zu entscheiden, ob das Radium ein existirendes, chemisches Element ist oder nicht; trotzdem lassen diese Thatsachen die Existenz des Radiums zweifelhaft erscheinen. Die Frage kann nur durch eine eingehende Untersuchung entschieden werden. Ich bin daran, mir das gehörige Material in genügender Menge darzustellen, um dann die in Aussicht genommene Untersuchung zu beginnen.

Budapest, II. chemisches Laboratorium der Universität.

201. H. B. Hill: Notiz über 2,6-Diphenyl-4-nitrophenol und 2-Phenyl-4-nitrophenol.

(Eingegangen am 21. April.)

Vor einigen Monaten erschien eine interessante Abhandlung von Borsche¹⁾ über die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf alkalische Nitrosophenollösungen, die ich zur Zeit ihrer Veröffentlichung leider übersehen habe. Zwei Producte der Reaction wurden näher beschrieben, welche die Eigenschaften und die Zusammensetzung eines Nitrosooxydiphenyls resp. eines Nitrosooxydiphenylbenzols zeigten. Obwohl der Verfasser nichts Bestimmtes über die Constitution der beiden Nitrosophenole anzugeben vermochte, nahm er mit Recht an, dass die Phenylgruppe in die Orthostellung zum Hydroxyl eingetreten wäre. Aus den beiden Nitrosophenolen konnten die entsprechenden Amidophenole, Chinone und Hydrochinone leicht erhalten werden, die zugehörigen Nitrophenole liessen sich jedoch nicht durch Oxydation darstellen.

Das 2,6-Diphenyl-4-nitrophenol wurde vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium von C. A. Soch auf eine Weise dargestellt, welche die Constitution desselben sicher feststellt. Das entsprechende Natriumsalz bildet sich leicht durch die Einwirkung von Nitromalonsäurealdehyd auf Dibenzylketon in schwach alkalischer Lösung; nach 24-stündigem Stehen kann man etwa 95 pCt. der theoretischen Ausbeute an Nitrophenol durch Einleiten von Kohlensäure ausfällen. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet der Körper farblose, schiefe Prismen, die bei 135—136° (corr.) schmelzen.

$C_{15}H_{13}NO_3$. Ber. C 74.20, H 4.50.

Gef. » 74.06, » 4.99.

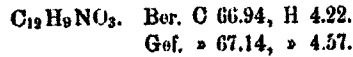
Die Bildung dieses Diphenylnitrophenols ist zwar schon an anderer Stelle²⁾ erwähnt, die ausführlichere Beschreibung desselben wird jedoch erst in nächster Zeit erscheinen. Von seinem Nitrophenol ausgehend, hat Soch ebenfalls das entsprechende Amidophenol, Chinon und Hydrochinon dargestellt. Die corrigirten Schmelzpunkte dieser Körper fand er zu 149—150°, 135—136° resp. 179—180°, während Borsche für die gleichnamigen, durchaus ähnlichen von ihm dargestellten Körper die Schmelzpunkte 146—147°, 137—138°, resp. 177—178° angiebt. Wenn auch diese Zahlen nicht genau mit einander übereinstimmen, kann man doch an der Identität der fraglichen Verbindungen kaum zweifeln.

In neuerer Zeit hat W. J. Hale durch Condensation des Nitromalonsäurealdehyds mit Benzylmethylketon das 2-Phenyl-4-nitrophenol

¹⁾ Diese Berichte 32, 2935.

²⁾ Am. Chem. Journ. 22, 89.

erhalten. Aus kochendem Wasser oder verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, bildet es lange, gelbe, bei 125—126° (corr.) schmelzende Nadeln.



Das zugehörige Amidophenol schmilzt bei 198—199° (corr.), und das Chinon bei 112—113° (corr.), Zahlen, die annähernd mit den Angaben von Borsche (192 und 107°) übereinstimmen.

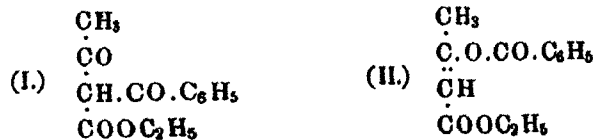
Harvard University, 12. April 1900.

202. L. Claisen und E. Haase: Ueber die Acetylrung des Acetessigesters.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Vor einiger Zeit theilte der Eine von uns ¹⁾ mit, dass Körper, welche die Gruppierung $\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot$ enthalten, sich leicht und glatt dadurch acyliren lassen, dass man sie mit Säurechloriden bei Gegenwart von Pyridin oder anderen tertiären Basen behandelt. Während aber bei der älteren Acylyrungs-methode — Einwirkung von Säurechloriden auf die Natriumsalze — das Acyl gewöhnlich an den Kohlenstoff tritt, sodass ein C-Acylderivat entsteht, führt dieses neue Verfahren in allen bis jetzt studirten Fällen zu den isomeren O-Acylderivaten. Beide Methoden ergänzen sich also in willkommener Weise. Um das Gesagte mit einem Beispiel zu belegen, so wird aus Natracetessigester und Benzoylchlorid fast nur C-Benzoyl-Acetessigester (I.) ²⁾ erzeugt, während freier Acetessigester bei der Behandlung mit Pyridin und Benzoylchlorid ausschliesslich den O-Benzoyl-Acetessigester (II) liefert, dessen Gewinnung nach den bisherigen Angaben ³⁾ mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft war.

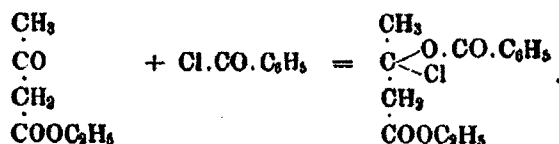


¹⁾ Claisen, Ann. d. Chem. 291, 106 und 110; 297, 2 (Anmerk.).

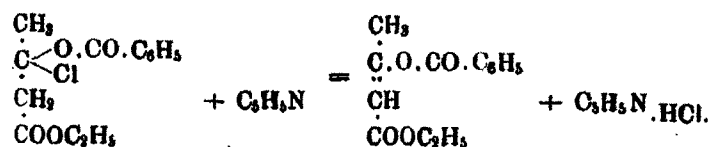
²⁾ Claisen, Ann. d. Chem. 291, 65.

³⁾ Nef, Ann. d. Chem. 276, 201.

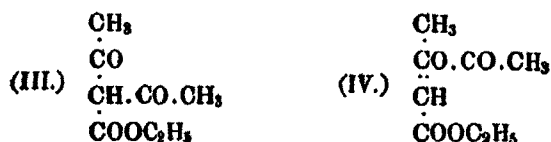
Der Mechanismus der Reaction ist noch nicht festgestellt. Vielleicht lagert sich das Säurechlorid zunächst an das Ketoncarbonyl an¹⁾:



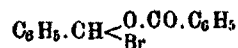
In zweiter Phase würde dann diesem Additionsproduct Salzsäure durch das Pyridin entzogen:



Die angegebene Methode haben wir nun benutzt, um die Reihe der *Acetyl-derivate des Acetessigesters*²⁾ zum Abschluss zu bringen. Aus Natriacetessigester und Acetylchlorid wird bekanntlich vorwiegend *C-Acetyl-Acetessigester* (d. h. Diacetessigester) (III.) gebildet neben etwas was *O-Acetyl-Acetessigester* (IV.). Mehr von dem Letzteren wird bei Anwendung von Kupferacetessigester erzeugt. Ganz glatt gewinnt man dieses *O-Acetat* nach dem neuen Verfahren aus freiem Acetessigester durch Behandlung mit Acetylchlorid und Pyridin.



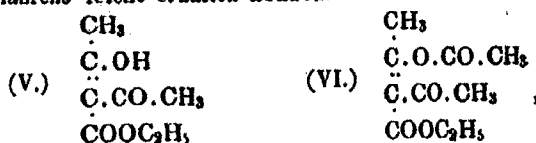
¹⁾ Zur Rechtfertigung dieser Annahme sei daran erinnert, dass nach einer Beobachtung von Claisen (diese Berichte 14, 2475) Benzoylbromid und Benzaldehyd sich schon in der Kälte zu dem Additionsproduct



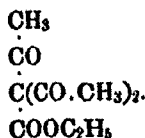
verbinden.

²⁾ Ueber Acetylierung des Acetessigesters vergl. man: James, Ann. d. Chem. 226, 210. — Ellison, Jahresbericht 1883, 1080 und 1884, 1124. — Nef, Ann. d. Chem. 266, 61 und 102; 276, 206. — Claisen, ibid. 277, 171. — v. Pechmann, diese Berichte 25, 1046 und Ann. d. Chem. 278, 228. — Perkin, Journ. chem. Soc. 1892, 823 und 854. — Brühl, Journ. für prakt. Chem. 50, 194.

Von dem Diacetessigester muss nach den auf diesem Gebiet gemachten Erfahrungen¹⁾ angenommen werden, dass er bei allen seinen Umsetzungen als Enol (V.) reagiert. Mithin wird aus ihm, unter welchen Bedingungen man auch die Acetylierung vornimmt, nur ein *O*-Acetat und kein *C*-Acetylderivat resultieren. Dieses *O*-Acetat des Diacetessigesters (VI.), das noch nicht bekannt war, haben wir ebenfalls mit Hilfe des Pyridinverfahrens leicht erhalten können.



Andere als die erwähnten Derivate dürften aus dem Acetessigester durch Acetylierung nicht zu gewinnen sein. Theoretisch denkbar wäre noch ein am Kohlenstoff diacetylierter Acetessigester, also ein Triacetylessigester:



Diesen glaubte Nef²⁾ unter den Producten der Einwirkung von Acetylchlorid auf Natracetessigester beobachtet zu haben. Später, nach Auffindung der *O*-Acylverbindungen durch Michael und Claisen, hat er ihn als *O*-Acetyl-Acetessigester erkannt³⁾. Vielleicht ist ein solcher Triacetylessigester überhaupt nicht existenzfähig; keinesfalls wird man ihn vom Acetessigester oder Diacetessigester aus durch Acetylierung erhalten können.

Zur Darstellung der erwähnten Acetate wird zweckmässig folgendermassen verfahren:

1. *O*-Acetyl-Acetessigester,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{COCH}_3) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Acetessigester (1 Mol.) wird mit wasserfreiem Pyridin⁴⁾ (2 Mol.) vermischt und dann das Acetylchlorid (1 $\frac{1}{2}$ Mol.) aus einem Tropftrichter langsam zugegeben. Die eintretende starke Erhitzung wird durch Eintauchen in kaltes Wasser gemässigt. Sehr bald ist die

¹⁾ Vergl. z. B. Claisen, Ann. d. Chem. 277, 205 und 206.

²⁾ Ann. d. Chem. 286, 102. ³⁾ Ibid. 276, 206.

⁴⁾ Sogen. »Pyridin aus dem Zinksalz« der Fabrik Erkner; unreinere Handelsorten erwiesen sich als ungeeignet. — Das in der Regel sehr viel gelösten Chlorwasserstoff enthaltende käufliche Acetylchlorid kann durch Destillation über Dimethylanilin aus dem Wasserbad völlig salzsäurefrei erhalten werden.

Mischung zu einem dicken Brei von salzsaurem Pyridin erstarrt. Gut verstopft lässt man sie einen bis zwei Tage stehen, schüttelt hierauf mit Aether durch, saugt von dem Pyridinchlorhydrat ab und wäscht einige Male mit Aether nach. Etwa noch vorhandener Acetessigester wird der ätherischen Lösung in bekannter Weise durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge unter Eiskühlung (bis zum Ausbleiben der Eisenchloridreaction) entzogen. Dieser Ausschüttelung lässt man eine zweite mit Wasser, eine dritte mit verdünnter Schwefelsäure und schliesslich wieder eine mit Wasser folgen. Durch die Schwefelsäure wird eine bräunliche Färbung beseitigt, welche durch eine dem Pyridin entstammende Substanz verursacht ist. Nach Trocknen über Chlorcalcium destillirt man den Aether ab und rectificirt das rückständige Oel unter vermindertem Druck. Es geht direct innerhalb weniger Grade über; als Siedepunkte wurden beobachtet 104—105° bei 10 mm und 112—113° bei 17 mm. Unter gewöhnlichem Druck siedet die Substanz mit einiger Zersetzung bei 214—216°. In wässrigen Alkalien ist sie natürlich unlöslich und wird — wenigstens in der Kälte — nur langsam davon angegriffen.

Die Ausbeute betrug ungefähr 104 pCt. vom Gewicht des angewandten Acetessigesters. Das gewonnene Product war wasserhell und nahm auch beim Aufbewahren keine Färbung an. Die Reinheit wurde durch zwei Analysen bestätigt:

0.1505 g Sbst.: 0.3072 g CO₂, 0.091 g H₂O. — 0.1566 g Sbst.: 0.319 g CO₂, 0.098 g H₂O.

C₉H₁₂O₄. Ber. C 55.81, H 6.98.
Gef. » 55.67, 55.55, » 6.72, 6.95.

2. O-Acetat des Diacetessigesters, CH₃.C(O.COCH₃):C(COCH₃).COOC₉H₅.

Der zur Verwendung kommende Diacetessigester wurde nach den Angaben von Claisen¹⁾ dargestellt und behufs völliger Trennung von beigemengtem O-Acetyl-Acetessigester durch das Kupfersalz gereinigt.

Zur Gewinnung seines Acetats wurde zunächst genau wie im vorigen Falle verfahren. Dagegen musste das Ausschütteln des ätherischen Auszuges mit Alkali, Wasser und Schwefelsäure wegen der grösseren Zersetzlichkeit der Substanz unterbleiben. Es wurde also aus der von dem salzsauren Pyridin abgesaugten ätherischen Lösung der Aether direct abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Dies muss in kleineren Mengen und bei möglichst niedrigem Druck (nicht über 15 mm) geschehen, da sonst starke Zersetzung eintritt (man erinnere sich, dass alle gemischten Säureanhydride, z. B. Essig-

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 171.

säurebenzoesäureanhydrid, die Destillation nicht vertragen und dabei in die einfachen Säureanhydride zerfallen). Als Siedepunkte des neuen Esters wurden gefunden: 142—144° bei 10 mm, 145—147° bei 13 mm, 148—150° bei 15 mm. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck fand völlige Zersetzung statt. Die Ausbeute belief sich auf 70—80 pCt. vom Gewicht des Diacetessigesters. Die Analyse ergab *Uebereinstimmung mit der erwarteten Formel:*

0.1768 g Sbst.: 0.8634 g CO₂, 0.1044 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₃. Ber. C 56.07, H 6.54.

Gef. » 56.05, » 6.56.

Das Acetat ist ein Oel von schwach hellgelber Farbe, die dem Körper eigenthümlich zu sein scheint. Dagegen muss die bräunlich-röthliche Färbung, welche es mit Alkohol und Eisenchlorid giebt, einer im Contact mit dem Reagens erfolgenden Rückspaltung zu Diacetessigester zugeschrieben werden; die Färbung wird auch immer intensiver, je länger man stehen lässt. Von Wasser und wässrigen Alkalien wird das Acetat fast ebenso rasch wie Essigsäureanhydrid zersetzt.

Einmal mit den Eigenschaften des Körpers bekannt geworden, konnten wir leicht constatiren, dass er in untergeordneter Menge auch bei der Behandlung von Natracetessigester mit Acetylchlorid gebildet wird. Diese Umsetzung lässt also alle 3 Acetylderivate neben einander entstehen, von denen allerdings der Diacetessigester den weitaus vorwiegenden Bestandtheil bildet.

Die Ausdehnung des mitgetheilten Acyilirungsverfahrens auf einige weitere Fälle möchten wir uns zunächst noch vorbehalten.

203. Adolf Jolles: Ueber eine quantitative Reaction bei den Ureiden und Purinderivaten.

[Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. M. und Dr. Ad. Jolles in Wien.]

(Eingegangen am 28. April.)

Durch die Untersuchungen Kjeldahl's sowie die zahlreichen Modificationen seiner Methode, sind die Bedingungen festgelegt worden, unter welchen die Zersetzung stickstoffhaltiger Körper bis zum Ammoniak erfolgt. Die Zersetzung erfolgt unter totaler Zerstörung der Moleküls. Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob durch eine gelindere Einwirkung die Zerlegung derart vor sich geht, dass bestimmte Atomgruppierungen unzerstört bleiben. Eine solche Atomgruppierung habe ich im Harnstoffe gefunden, indem bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Permanganat auf Harn-

säure bei Einhaltung bestimmter Bedingungen nur Harnstoff und kein Ammoniak entstand. Es lag nun nahe, zu untersuchen, wie andere Körper, deren Constitution die Möglichkeit der Bildung von Harnstoff voraussetzen liess, sich bei analoger Behandlung verhalten. Hierbei kommen in Betracht die Ureide und jene Körper, welche sich von den Ureiden durch einen Mindergehalt an Sauerstoff unterscheiden.

In die erste Klasse gehören sämtliche Ureide und Diureide, wobei als Ureide nur solche Verbindungen aufgefasst werden, die durch Condensation von Harnstoff mit hydroxylhaltigen Verbindungen unter Wasseraustritt entstehen. In die zweite Klasse gehören jene Verbindungen, welche als Reductionsproducte der vorhergehenden Klasse aufzufassen sind, die z. B. anstatt der Carboxyl-Gruppe zwischen den beiden Stickstoffatomen die Gruppe CH enthalten, die zur CO-Gruppe oxydirt wird. Hierher gehört das Xanthin, sowie die noch niederer oxydirten Purin-Derivate.

Im Princip bleibt es selbstverständlich irrelevant, ob als Zersetzungsproducte Harnstoff oder Alkyl-Derivate desselben zu erwarten sind. In der experimentellen Durchführung ist dieser Umstand aber insofern von Bedeutung, als methylierte Harnstoffe leichter in die entsprechenden Amine und Kohlensäure zerfallen, als der Harnstoff, so dass in diesem Falle die Concentration resp. die Menge der hinzugefügten Säure eine bestimmte Grenze nicht überschreiten darf, während dort, wo nur Harnstoff auftritt, die Bildung von Ammoniak erst bei einem relativ viel höheren Säuregrade vor sich geht. Die genaue Feststellung der Verhältnisse für methylierte Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen und bleibt einer späteren Mittheilung vorbehalten.

Die nachstehenden Mittheilungen beziehen sich vorläufig auf Ureide und nicht methylierte Purinderivate. Was nun die Ausführung betrifft, so geht aus den Versuchen mit Harnsäure hervor, dass eine Zersetzung des Harnstoffes auch dann nicht erfolgt, wenn im Liter des Reaktionsgemisches ca. 40 g Schwefelsäure enthalten sind (siehe: Ueber eine zuverlässige Methode zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harn, Von A. d. J. o l l e s, Zeitschr. für physiol. Chem. 29, 222). Das hierbei geübte Verfahren beruht darauf, dass die schwefelsaure Lösung der Substanzen mit einer verdünnten Permanganatlösung unter Erwärmen so lange cubikcentimeterweise versetzt wird, bis der letzte Permanganatzusatz nach $\frac{1}{4}$ -ständigem Kochen nicht mehr verschwindet. Bei meinen Versuchen wurden ca. 0.4—0.5 g der Substanz in ca. 400 ccm Wasser gelöst, 10 ccm Schwefelsäure zugesetzt und auf dem Drahtnetze gekocht unter allmählichem Zusatze einer Permanganatlösung, die pro Liter 8 g Kaliumpermanganat enthielt. Das verdampfende Wasser muss von Zeit zu Zeit nachgefüllt werden.

Der nach ca. $\frac{1}{4}$ -stündigem Kochen verbleibende Permanganatrest wird vortheilhaft durch tropfenweisen Zusatz von Oxalsäurelösung entfernt. Nunmehr wird alkoholische Kalilösung unter Zusatz von Phenolphthalein bis zur schwachen Alkalinität zugesetzt, hiernach ein Tropfen Säure hinzugefügt, wodurch die Rothfärbung wieder verschwindet. Hiernach wird die Lösung auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen (ca. 20 ccm) eingeengt, erkalten gelassen, absoluter Alkohol zugesetzt, 24 Stdn. stehen gelassen, filtrirt, der Niederschlag mit absolutem Alkohol ausgewaschen, das Filtrat wieder eingeengt, und diese Procedur so oft wiederholt, bis das eingedampfte Filtrat nach dem Stehen keine Abscheidung von Salzen mehr zeigte. Die Neutralisation erwies sich als nothwendig, indem die Concentration der Säure beim Einengen Zersetzungen hätte hervorrufen können, und andererseits die Fällung des Harnstoffes mit Oxalsäure nur in neutraler oder sehr schwach saurer Lösung quantitativ verläuft. — Meine diesbezüglich angestellten Versuche ergaben eine mangelhafte Ausfällung des Harnstoffes mit ätherischer Oxalsäurelösung sowohl in stark sauren, als auch in alkalischen Lösungen. — Die so von den Salzen befreite alkoholische Harnstofflösung wurde auf ca. 10 ccm eingeengt und in bekannter Weise mit ätherischer Oxalsäurelösung versetzt, 24 Stdn. in bedecktem Glase stehen gelassen und mit Aether ausgewaschen. Die Bestimmung des Stickstoffes im oxalsauren Harnstoff kann sowohl nach Kjeldahl, als mittels Bromlauge und dem von mir in der Zeitschr. für physiol. Chem. 29, 236 beschriebenen Azotometer erfolgen. Eine Controlle bietet die Titration der im oxalsauren Harnstoff enthaltenen Oxalsäure.

Die angestellten Versuche ergaben, dass nach dem beschriebenen Verfahren der Stickstoff des Alloxans, Alloxantins, Allantoins, der Harnsäure und des Xanthins quantitativ in Harnstoff übergeführt wird. Beim Hypoxanthin, Adenin und Guanin werden von den 5 Stickstoffen 4 als Harnstoff gefunden, während der 5. in Form von Glykocoll erscheint. Dass thatsächlich Harnstoff vorliegt, wurde durch die Fällung als oxalsaurer Harnstoff und Analyse dieses Niederschlages festgestellt. Glykocoll wurde qualitativ durch die Kupferverbindung nachgewiesen. Bei den von mir eingehaltenen Bedingungen fällt Glykocoll — entgegen den gewöhnlichen Angaben — mit Phosphorwolframsäure aus.

Bei dem Umstande, dass Ureide und sonstige Verbindungen, welche den Harnstoff enthalten, bei physiologischen Untersuchungen in Gemisch mit anderen stickstoffhaltigen Körpern vorkommen, dürfte es in vielen Fällen von Vortheil sein, die Anwesenheit des Harnstoffcomplexes mit Sicherheit nachweisen zu können, weil hiordurch die chemische Charakterisirung dieser Körper eine wesentliche Stütze erfährt.

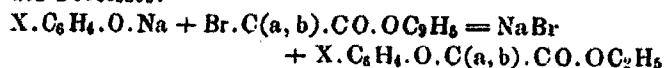
204. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XLIV. Die drei Natriumkresolate und α -Bromfettsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Um den Einfluss der Substituenten auf den quantitativen Verlauf des Processes:



zu erfahren, wurde folgende Methode angewendet.

Das Phenol wurde zu der auf ein Atom Natrium berechneten Menge einer Lösung von Natriummetall in absolutem Alkohol (10-proc.) hinzugefügt und dann der Alkohol im Vacuum bei 150° aus dem Oelbad abdestillirt. Der zu constantem Gewicht erhitzte Trockenrückstand wurde rasch in einer mit Kautschukkappe versehenen Reibschale feinstens zerrieben und im Exsiccator verwahrt. Nachdem durch $\frac{1}{10}$ -Baryt- und Salzsäure-Lösung unter Verwendung von Phenolphthalein der Natriumgehalt in Uebereinstimmung mit der Theorie gefunden war, wurden rasch hinter einander je $\frac{1}{40}$ Mol.-Gew. Natriumphenolat in Grammen abgewogen, mittels Glanzpapier und Pinsel in trockne Kölbchen gebracht, sofort die $\frac{1}{30}$ Mol. entsprechende Menge Bromfettsäureester und 25 ccm Ligroin (Sdp. 65—70°) hinzugebracht und nun eine Stunde am Rückflaskühler gekocht. Sodann wurde jede Portion mit verdünnter Salpetersäure versetzt bis zu schwach saurer Reaction, das Ligroin abgeschieden, Letzteres mit Wasser ausgeschüttelt, bis keine Bromreaction mehr erfolgte, die wässrigen Massen auf 250 ccm verdünnt und je 20 ccm dieser Lösungen mit $\frac{1}{10}$ -Silber-Lösung nach Volhard titrirt. Aus dem so ermittelten Bromgehalt wurden dann die obiger Gleichung entsprechenden Procente der Umsetzung berechnet. Bei raschem Abwiegen und Fernhalten jeder Feuchtigkeit wurde genügende Uebereinstimmung analoger Versuche erzielt.

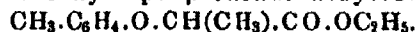
Phenolnatrium.

Na-Gehalt: 19.62 pCt., br. 19.82.

Je 2.9 g gaben nach obiger Methode mit:

9.05 g α -Brompropionsäureäthylester	91.5 bezw. 92.0 pCt. Umsetzung.
9.75 » α - » butter » » »	87.5 » 88.0 » »
9.75 » α - » isobutter » » »	13.5 » 19.0 » »
10.45 » α - » isovalerian » » »	12.0 » 10.5 » »

Die Schwankungen betragen auch in anderen Fällen 5—6 pCt.

 α -Kresoxy- α -propionsäureäthylester,Das Natrium- α -Kresolat wurde aus Natriumäthylat und Kresol durch Verjagen des Alkohols bei 120° im Vacuum als farblose,

sehr hygroskopische Masse erhalten. Die Ausbeuten waren stets normal. Bei der Umsetzung mit den α -Bromfettsäureäthylestern fand kein Gewichtsverlust statt. Das nach 4-stündigem Erhitzen auf 160° erhaltene, gegen Phenolphthalein neutral reagierende Reaktionsgemisch war bei Anwendung von Brompropionsäureester farblos, bei Brombuttersäureester rosa, bei Brom-Isobuttersäure- und -Isovaleriansäure-Ester pfirsichroth gefärbt. Das Bromnatrium wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen, an der Luft getrocknet, gewogen und titirt. Das ätherische Filtrat wurde im Wasserbad vom Aether befreit, der Rückstand als »Rohöl« gewogen, dann bei 200° an der Luft und der Rest (»Verkettungsproduct«) im Vacuum destillirt. Die Uebereinstimmung zweier Parallelversuche ist eine genügende, wie folgende Zahlen zeigen.

4.6 g Natrium; 21 g Kresol; 74 g Brompropionester (2 Mol.).

Erhalten: Natriumkresolat: 25.97 g, ber. 26 g. — Gewicht des Gemisches und des Kolbens vor der Reaction: 181.4 g, nach derselben 181.4 g. — Erhalten Bromnatrium: I. 20.49 g; II. 20.35 g, ber. 20.6 g. Bromgehalt: I. 76.27 pCt., II. 77.47 pCt., ber. 77.67 pCt.

Rohöl: I. 84.1 g; II. 80.75 g, ber. 79.4 g. Vorlauf bei 200°: I. 43.52 g, II. 36.95 g, ber. 37.8 g. Verkettungsproducte: I. 40.58 g, II. 43.8 g, ber. 41.6 g.

Umsetzungen: I. 98 pCt., II. 98.6 pCt.

Die Rectification der »Vorläufe« an der Luft ergab folgendes Bild:

	I.	II.		I.	II.
—100°	5.65	5.75	150—160°	2.0	2.25
100—110°	0.72	0.42	160—170°	8.16	8.8
110—120°	0.94	0.56	170—180°	4.5	5.4
120—130°	1.2	0.75	180—190°	4.6	5.79
130—140°		0.66	190—200°	12.35	4.9
140—150°	1.15	0.52	Verlust	2.25	1.05

Die Rectification der »Verkettungsproducte« erfolgte bei I. unter 2, bei II. unter 13 mm Druck:

	I.	II.		I.	II.
—100°	6.75	4.9	140—150°	—	3.74
100—110°	0.75	0.63	150—160°	—	24.85
110—120°	1.4	0.8	160—170°	—	2.09
120—130°	26.49	1.0	Rückstand	1.55	1.68
130—140°	3.55	0.92	Verlust	0.09	3.20

Der Verlauf der Reaction ist mithin ein ganz normaler. Nebenfraktionen, Verseifung treten nicht auf. In Ligroin (Sdp. 65—70°) wurden nach 1 Stunde mit je 3.25 g Natriumkresolat und der 2 Mol. entsprechenden Menge Brompropionsäureester folgende Umsetzungsprocente erzielt:

Natrium-*o*-Kresolat. Ber. Na 17.69. Gof. Na 17.36.

Umsetzung: 94.2 bzw. 96.5 pCt.

Der *o*-Kresoxy- α -propionsäureäthylester ist ein farbloses Oel, Sdp. 245 – 246° bei 760 mm; 140° bei 10 mm; Dichte bei 19° gegen Wasser von gleicher Temperatur 1.043.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69.28, H 7.69.

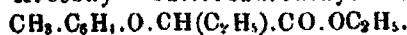
Gef. » 69.03, » 7.71.

Die Verseifung mit wässrigem Kalihydrat ($1\frac{1}{2}$ Mol.) verläuft glatt. Die *o*-Kresoxypropionsäure krystallisirt aus Aether in grossen, würfelförmlichen Krystallen, die schwer löslich sind in Wasser, Schwefelkohlenstoff, sowie in kaltem Ligroin, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig, besonders in der Hitze. Schmp. 93°.

$C_{10}H_{14}O_3$. Ber. C 66.67, H 6.67.

Gef. » 66.20, » 6.82.

o-Kresoxy- α -buttersäureäthylester,



Die Mengenverhältnisse bei der Darstellung entsprachen den oben angegebenen.

Umsetzung von 26.1 g Kresolnatrium (ber. 26.0) mit 80 g Brombuttersäureester (2 Mol.), 4 Stunden bei 160°. Gewicht nach der Reaction unverändert, neutral. 20.3 g Bromnatrium (ber. 20.68).

Brom 76.9 pCt., ber. 77.47 pCt. Also Umsetzung: 98 pCt.

Rohöl: 86.94 g, ber. 85.4 g. Vorlauf: 50.29 g, ber. 41.0 g, Verkettungsproduct: 50.29, ber. 44.4 g.

Rectification des Vorlaufes an der Luft:

–100°	3.85	130–140°	0.40	170–180°	3.40
100–110°	0.92	140–150°	0.20	180–190°	10.40
110–120°	0.55	150–160°	0.20	190–200°	13.44
120–130°	0.24	160–170°	0.60	Verlust	2.45

Rectification des Verkettungsproductes bei 7 mm:

–100°	8.27	120–130°	1.79	150–160°	3.30
100–110°	2.31	130–140°	3.19	Rückstand	2.19
110–120°	1.87	140–150°	24.59	Verlust	2.78

Wegen des höheren Siedepunktes des Brombuttersäureesters ist hier die Grenze (200° an der Luft, 100° in Vacuum) zwischen Vorlauf und Verkettungsproduct nicht scharf. Die Tabellen zeigen jedoch deutlicher den normalen Verlauf der Reaction.

3.25 g Natriumkresolat ergaben mit 9.75 g Brombuttersäureester (2 Mol.) nach 1-stündigem Erhitzen in 25 cem Ligroin (65–75°): 91.0 bzw. 90.5 pCt. Umsetzung.

Der *o*-Kresoxybuttersäureäthylester, ein farbloses Oel, siedet an der Luft bei 254–255°.

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70.27, H 8.11.

Gef. » 70.20, » 8.18.

Die Verseifung mit Kali lieferte die *o*-Kresoxybuttersäure, Schmp. 49–52° (aus Ligroin), farblose, warzenförmig zusammengewachsene Nadelchen, sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton, schwer löslich in Wasser.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.04, H 7.22.
Gef. » 67.89, » 7.50.

o-Kresoxy- α -isobuttersäureäthylester,
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Um sicher zu sein, ob die Verkettung normal geht, wurden mehrere Versuche angestellt, von denen zwei angeführt werden sollen. 25.9 g Kresolnatrium (ber. 26 g), 80 g (2 Mol.) α -Bromisobuttersäureäthylester lieferten nach 4-stündigem Erhitzen auf 160°, wobei das Gewicht der Massen unverändert blieb, also kein Gas weg ging, 20.4 bzw. 20.2 g Bromnatrium (ber. 20.6 g) mit 77.02 bzw. 77.13 pCt. Brom (ber. 77.67 pCt.). Mithin Umsetzungen: 99 bzw. 98 pCt.

Rohöl: 77.5 bzw. 90.41 g (ber. 85.4 g). Vorlauf: 42.26 bzw. 46.28 g (ber. 41 g). Verkettungsproduct: 34.0 bzw. 43.21 g (ber. 44.4 g).

Rectification des Vorlaufs an der Luft:

	I.	II.		I.	II.
–100°	5.2	7.36	150–160°	1.9	2.15
100–110°	1.1	1.0	160–170°	8.65	6.52
110–120°	1.0	1.01	170–180°	6.5	10.05
120–130°	0.8	0.73	180–190°	6.42	6.68
130–140°	0.87	0.7	190–200°	8.92	8.67
140–150°	0.9	1.41	Verlust	1.24	0.92

Rectification des oberhalb 200° Nachgebliebenen. I. bei 5 mm; II. bei 8 mm:

	I.	II.		I.	II.
–100°	8.88	5.31	140–150°	1.55	17.84
100–110°	1.9	2.45	150–160°	—	2.0
110–120°	2.1	2.55	160–170°	—	1.1
120–130°	4.17	2.7	Rückstand	2.0	1.71
130–140°	20.02	3.83	Verlust	2.3	3.72

Bei I waren die 8.92 g, die an der Luft von 190–200° übergegangen waren, mit hinzu genommen worden, was aber nur die Vorfraktionen, nicht die das Verkettungsproduct enthaltenden beeinflusst:

I. 120–140°: 24.19 g; II. 130–150°: 22.67 g.

Die Umsetzung von 3.25 g Kresolat bei 100° ergab nach 1 Std. neutrale Reaction mit 87 pCt., mit 25 ccm Ligroin (65–70°) nach 1 Std. 28.5 bzw. 21.0 pCt.

Der *o*-Kresoxy- α -isobuttersäureäthylester, ein farbloses Oel vom spec. Gewicht 1.032 bei 19°, siedet bei 760 mm von 245—248°, bei 39 mm von 147°.

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70.27, H 8.11.

Gef. » 70.02, » 8.47.

Die Verseifung führte in normaler Weise zur *o*-Kresoxyisobuttersäure, Schmp. 75—76°. Dicke, kurze, farblose, rechteckige, vierseitige Prismen.

Löslichkeit wie bei der Kresoxypropionsäure, nur etwas geringer in kaltem Alkohol und Eisessig.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.04, H 7.22.

Gef. » 68.40, » 7.68.

o-Kresoxy- α -isovaleriansäureäthylester,
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(i-C_3H_7) \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Die Umsetzung von 25.98 g Natriumkresolat mit 88 g (2 Mol.) α -Bromisovaleriansäureäthylester lieferte unter Constanz des Gewichts nach 4 Stdn. bei 160° 20.65 g Bromnatrium (ber. 20.6) mit 76.1 pCt. Brom (ber. 77.67 pCt.). Umsetzung etwa 98 pCt.

Rohöl: 85.5 g statt 93.4 g; Vorlauf: 29.82 g statt 46.2 g; Verkettungsproduct: 54 g statt 46.8 g.

Die Grenze von 200° ist hier also wegen des hohen Siedepunkts des Bromisovaleriansäureesters nicht maassgebend: es bleibt dieser Ester in den an der Luft oberhalb 200° siedenden Antheilen nach und wird daher bei der Rectification dieser im Vacuum in den ersten Fractionen auftreten, bezw. bei ungenügender Kühlung einen grösseren Verlust bedingen.

Rectification des Vorlaufs an der Luft:

—100°	4.2	130—140°	0.58	170—180°	1.54
100—110°	0.75	140—150°	0.42	180—190°	5.5
110—120°	0.65	150—160°	0.3	190—200°	15.05
120—130°	0.55	160—170°	0.28	Verlust	1.68

Rectification des Rückstandes bei 4 mm:

—100°	5.84	130—140°	3.75	170—180°	0.40
100—110°	3.79	140—150°	10.86	180—190°	0.9
110—120°	3.0	150—160°	10.26	Rückstand	1.85
120—130°	2.45	160—170°	0.56	Verlust	10.84

Die Umsetzung von 3.25 g Kresolat mit 10.45 g Ester in 25 ccm Ligroin (65—70°) ergab nach 1 Std. 14.5 bezw. 18.5 pCt.

An der Luft siedet der *o*-Kresoxyisovaleriansäureäthylester bei 258—261°. Farbloses Oel.

$C_{14}H_{20}O_3$. Ber. C 71.19, H 8.47.

Gef. » 71.07, » 8.71.

Die Säure wurde aus Aether zunächst ölig erhalten, erstarrte aber beim Reiben mit dem Glasstab. Aus Ligroin schied sie sich in farblosen, weichen, sehr feinen Nadelchen aus. Die Löslichkeit entsprach der der niedrigeren Homologen. Schmp. 86—87°. Ausbeute quantitativ.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69.23, H 7.69.
Gef. » 69.01, » 7.88.

m-Kresoxy- α -propionsäureäthylester,
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Bei der Umsetzung von 26 g Natrium-*m*-kresolat mit 74 g Brompropionsäureester (2 Mol.) wurden 97—100 pCt. erhalten, nachdem 4 Stdn. auf 160° erhitzt war.

Rohöl: I. 73.38 g; II. 80.7 g; ber. 79.4 g. Vorlauf: I. 35.16 g; II. 35.77 g; ber. 37.8 g. Verkettungsproduct: I. 36.52 g; II. 43.9 g; ber. 41.6 g.

Rectificationen der Vorläufe an der Luft:

	I.	II.		I.	II.
—100°	6.28	4.7	150—160°	1.85	1.10
100—110°	0.5	0.59	160—170°	7.85	12.15
110—120°	0.5	0.7	170—180°	5.7	3.52
120—130°	0.4	0.6	180—190°	5.46	5.25
130—140°	0.22	0.3	190—200°	5.85	6.5
140—150°	0.55	0.6	Verlust	1.70	1.03

Verkettungsproducte bei I. 1.5; II. 4 mm:

	I.	II.		I.	II.
—100°	4.95	6.15	140—150°	14.8	23.56
100—110°	0.66	1.2	150—160°	0.95	0.7
110—120°	0.75	1.0	Rückstand	1.28	1.9
120—130°	3.7	2.2	Verlust	2.95	1.14
130—140°	6.48	6.05			

Der Verlauf ist mithin ein normaler. Die Umsetzung von 3.25 g Natriumkresolat (Na = 17.5 pCt., ber. 17.69 pCt.) mit 9.05 g Brompropionsäureester, 1 Stunde in 25 cem Ligroin (65—70°), ergab 85.5 bzw. 82.0 pCt. Der *m*-Kresoxypropionsäureäthylester, ein farbloses Oel, siedet unter 743 mm Druck bei 252°.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69.23, H 7.69.
Gef. » 69.24, » 7.81.

Die Säure, auf dem üblichen Weg gewonnen, krystallisiert aus einem Gemisch von Aether und Ligroin in farblosen Blättchen und sternförmig angeordneten Nadelchen, aus Benzol in sehr dünnen, ein-

zelenen Nadelchen; leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Schmp. 106–108°. Salpetersäure erzeugt beim Erwärmen eine violette Färbung.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66.67, H 6.67.
Gef. » 66.62, » 6.69.

m-Kresoxy- α -buttersäureäthylester.

Aus 26 g Natriumkresolat und 80 g α -Brombuttersäureäthylester wurden nach 4 Stdn. bei 160° unter 95.6 pCt. Umsetzung 89.24 g Rohöl (ber. 85.4 g), 32.87 g Vorlauf (ber. 41 g), 54.94 g Verkettungsproduct (ber. 44.4 g) erhalten, die sich auf folgende Fractionen vertheilten:

Vorlauf an der Luft:

–100°	7.1	130–140°	0.26	170–180°	8.7
100–110°	0.56	140–150°	0.3	180–190°	5.14
110–120°	0.55	150–160°	0.36	190–200°	8.45
120–130°	0.55	160–170°	1.1	Verlust	1.43

Verkettungsproduct bei 4 mm:

–100°	11.85	130–140°	8.56	170–180°	0.50
100–110°	1.51	140–150°	7.8	Rückstand	1.69
110–120°	1.25	150–160°	17.65	Verlust	7.1
120–130°	1.65	160–170°	0.65		

Die Umsetzungen von 3.25 g Natriumkresolat mit 9.75 g Brombutterester in 25 ccm Ligroin (65–70°) ergaben 79.0 bzw. 78.5 pCt. nach einstündigem Kochen.

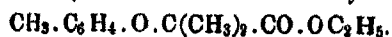
Der Kresoxy- α -buttersäureäthylester siedet als farbloses Oel bei 745 mm zwischen 262–263°.

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70.27, H 8.11.
Gef. » 70.11, » 8.15.

Die Säure wurde nahezu in theoretischer Ausbeute erhalten. Sie krystallisirt aus Ligroin in farblosen, sammetweichen Nadelchen, die zu Warzen und Sternen vereinigt sind.

Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, schwer in Wasser. Salpetersäure färbt in der Wärme violett, Schwefelsäure orangeroth. Schmp. 72–74°.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.04, H 7.22.
Gef. » 68.00, » 7.00.

m-Kresoxy- α -isobuttersäureäthylester,

Umsetzung von 26 g Natriumkresolat mit 80 g α -Bromisobuttersäureäthylester nach 4 Stdn. bei 160°: 99 pCt.

Rohöl 83.7 g (ber. 85.4 g); Vorlauf 41.44 g (ber. 41 g); Verkettungsproduct 40.5 g (ber. 44.4 g).

Fractionen des Vorlaufs an der Luft:

—100°	5.92	130—140°	0.97	170—180°	6.87
100—110°	0.63	140—150°	1.3	180—190°	4.58
110—120°	0.9	150—160°	2.6	190—200°	6.9
120—130°	1.05	160—170°	9.72	Verlust	1.76

Verkettungsproduct bei 4 mm:

—100°	6.9	120—130°	3.95	150—160°	0.68
100—110°	1.05	130—140°	20.31	Rückstand	1.6
110—120°	1.45	140—150°	4.5	Verlust	0.11

3.25 g Natriumkresolat gaben mit 9.75 g Bromisobuttersäureester nach einstündigem Kochen mit 25 ccm Ligroin: 17.5 bzw. 18.5 pCt. Umsetzung.

Der *m*-Kresoxy- α -isobuttersäureäthylester siedet bei 253° (*b* = 745 mm). Farbloses Oel.

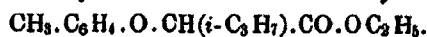
$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 70.27, H 8.11.

Gef. » 70.16, » 8.16.

Die Säure wurde wie üblich gewonnen und zweimal aus Ligroin umkrystallisiert, Ausbeute normal. Schmp. 66.5—67.5°. Farblose, quadratische Tafeln, sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol in der Kälte. Salpetersäure färbt in der Wärme violett, Schwefelsäure kanariengelb.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 68.04, H 7.22.

Gef. » 67.97, » 7.21.

m-Kresoxy- α -isovaleriansäureäthylester,

26 g Natriumkresolat und 88 g α -Bromisovaleriansäureäthylester gaben nach vierstündigem Erhitzen auf 160°: 99.7 pCt. Umsetzung.

93.78 g Rohöl (ber. 93 g); 30.39 g Vorlauf (ber. 66.2 g); 66.58 g Verkettungsproduct (ber. 46.8 g).

Die Temperatur 200° ist hier natürlich wiederum nicht die richtige zur Trennung, wie obige Zahlen sowie die Fractionierung zeigen.

Vorlauf an der Luft:

—100°	5.55	130—140°	0.5	170—180°	1.69
100—110°	1.2	140—150°	0.62	180—190°	4.91
110—120°	0.41	150—160°	0.55	190—200°	18.63
120—130°	0.58	160—170°	0.75	Verlust	1.81

Verkettungsproduct bei 4 mm:

—100°	14.35	130—140°	3.9	170—195°	1.98
100—110°	3.87	140—150°	22.75	Rückstand	1.48
110—120°	2.75	150—160°	5.85	Verlust	6.34
120—130°	2.66	160—170°	0.65		

3.25 g Natriumkresolat mit 10.45 g Bromisovaleriansäureester gaben nach einstündigem Kochen mit 25 ccm Ligroin 17.0 bzw. 18.5 pCt. Umsetzung.

Unter 745 mm siedet der *m*-Kresoxyisovaleriansäureäthylester bei 265—266° als farbloses Oel.

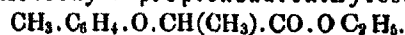
$C_{14}H_{20}O_3$. Ber. C 71.19, H 8.47.

Gef. » 71.11, » 8.57.

Die Säure wurde in nahezu theoretischer Ausbeute aus Ligroin in farblosen, zuweilen sternförmig gelagerten Prismen vom Schmp. 61—63.5° erhalten. Löslichkeit wie bei der vorigen. Salpetersäure färbt in der Wärme violett, Schwefelsäure orange-gelb.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69.23, H 7.69.

Gef. » 69.21, » 7.76.

p-Kresoxy- α -propionsäureäthylester,

25.73 g Natriumkresolat (ber. 26 g) mit 74 g α -Brompropionsäureäthylester ergaben nach vierstündigem Erhitzen auf 160°: 96 pCt. Umsetzung.

80.45 g Rohöl (ber. 79.4 g); 36.55 g Vorlauf (ber. 37.8 g); 40.37 g Verkettungsproduct (ber. 41.6 g).

Vorlauf an der Luft:

—100°	3.8	130—140°	0.7	170—180°	4.94
100—110°	0.8	140—150°	0.96	180—190°	6.05
110—120°	0.6	150—160°	2.26	190—200°	8.47
120—130°	0.74	160—170°	7.23	Verlust	1.15

Verkettungsproduct bei 4 mm:

—100°	6.65	130—140°	7.73	170—180°	0.45
100—110°	0.45	140—150°	20.90	180—195°	1.35
110—120°	0.58	150—160°	1.1	Rückstand	1.45
120—130°	0.76	160—170°	0.4	Verlust	0.93

3.25 g Natriumkresolat (Na = 17.48 pCt., ber. 17.69 pCt.) und 9.05 g Brompropionsäureester mit 25 ccm Ligroin 1 Stunde gekocht ergaben 57.5 bzw. 65.5 pCt. Umsetzung. Der *p*-Kresoxy- α -propionsäureäthylester siedet bei 760 mm von 255–256°, bei 33 mm von 150–151°. Die Dichte des farblosen Oels ist bei 19° 1.043 gegen Wasser von 4°.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69.23, H 7.69.
Gef. » 69.08, » 7.72.

Die Säure wurde mit 97 pCt. der berechneten Menge in Form weisser, langer, glänzender Nadeln gewonnen, Schmp. 100–101°. Die Löslichkeit entspricht der isomeren Ortho-Verbindung.

$C_{10}H_{14}O_3$. Ber. C 66.67, H 6.67.
Gef. » 66.23, » 6.82.

p-Kresoxy- α -buttersäureäthylester,
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

26 g Natriumkresolat, 80 g α -Brombuttersäureäthylester ergaben nach vierstündigem Erhitzen auf 160° neutrale Reaction, 98 pCt. Umsetzung:

88.85 g Rohöl (ber. 85.4 g); 82.11 g Vorlauf (ber. 41 g); 54.1 g Verkottungsproduct (ber. 44.4 g).

Das Missverhältniss liegt an der Fractionirungsgrenze, da die Fraction —100° bei 4 mm eigentlich zum Vorlauf gehört:

an der Luft:

—100°	4.2	130–140°	0.56	170–180°	5.42
100–110°	0.66	140–150°	0.46	180–190°	7.34
110–120°	0.4	150–160°	0.47	190–200°	10.51
120–130°	0.52	160–170°	1.57	Verlust	2.64

Rest bei 4 mm:

—100°	10.35	130–140°	1.85	170–180°	0.61
100–110°	1.85	140–150°	7.73	180–210°	2.78
110–120°	1.3	150–160°	21.15	Rückstand	1.3
120–130°	1.45	160–170°	1.95	Verlust	2.48

3.25 g Kresolat und 9.75 g Brompropionsäureester 1 Std. mit 25 ccm Ligroin gekocht ergaben 47.7 bzw. 49.0 pCt. Umsetzung. Der *p*-Kresoxybuttersäureäthylester siedet unter 743 mm bei 266.5°. Farbloses Oel.

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70.27, H 8.11.
Gef. » 70.02, » 8.12.

Die Säure wurde aus Ligroin in viereckigen Täfelchen, Schmp. 62–64°, und in Stäbchen, Schmp. 63–65°, erhalten; aus Benzol krystallisirten farblose Nadelchen vom Schmp. 63–65.2°. Um zu

sehen, ob hier etwa zwei Modificationen zu erhalten wären, wurde eine höher siedende Fraction des Esters getrennt verseift. Sie lieferte aus Ligroin farblose Nadelchen und Stäbchen vom Schmp. 63—65°. Es scheint also nur eine Säure aufzutreten. Löslichkeit wie bei den Isomeren (s. o.).

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.04, H 7.22.
Gef. » 67.98, » 7.20.

p-Kresoxy- α -isobuttersäureäthylester,
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Umsetzung von 26 g Natriumkresolat, 80 g α -Bromisobuttersäureäthylester nach 4 Stunden bei 160°: 99 pCt.

89.1 g Rohöl (ber. 85.4 g); 42.23 g Vorlauf (ber. 41 g); 44.6 g Verkettungsproduct (ber. 44.4 g).

Vorlauf an der Luft:

—100°	6.06	130—140°	0.8	170—180°	7.05
100—110°	0.85	140—150°	0.95	180—190°	4.25
110—120°	0.6	150—160°	2.25	190—200°	8.22
120—130°	0.81	160—170°	10.39	Verlust	2.27

Rückstand bei 5 mm:

—100°	6.85	130—140°	6.58	170—180°	0.78
100—110°	1.35	140—150°	20.4	180—200°	1.6
110—120°	1.05	150—160°	1.78	Rückstand	1.5
120—130°	2.11	160—170°	0.68	Verlust	0

3.25 g Kresolat und 9.75 g Bromisobuttersäureester 1 Stunde mit 25 ccm Ligroin gekocht ergaben 6.8 bzw. 8.5 pCt. Umsetzung. Der *p*-Kresoxy- α -isobuttersäureäthylester ist ein farbloses Oel, Sdp. 254—258° bei 760 mm; 150° bei 39 mm; Dichte bei 19°: 1.032.

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70.27, H 8.11.
Gef. » 70.55, » 8.20.

Die Säure krystallisirt aus heissem Ligroin in grossen, dicken, sechs- und acht-seitigen Tafeln. Schmp. 71—72°. Löslichkeit wie bei den Isomeren.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.04, H 7.22.
Gef. » 67.92, 67.99, » 7.11, 7.17.]

p-Kresoxy- α -isovaleriansäureäthylester,
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(i-C_3H_7) \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

26 g Natriumkresolat, 88 g α -Bromisovaleriansäureäthylester ergaben, wie zuvor erhitzt, 99.5 pCt. Umsetzung.

97.55 g Rohöl (ber. 93 g); 30.6 g Vorlauf (ber. 46.2 g); 64.45 g Verkettungsproduct (ber. 46.8 g).

Gründe für das Missverhältnis wie oben bei der *m*-Kresoxy-*isovalerian*verbindung.

Vorlauf an der Luft:

-100°	5.9	130-140°	0.55	170-180°	1.9
100-110°	0.85	140-150°	0.38	180-190°	5.5
110-120°	0.75	150-160°	0.5	190-200°	13.77
120-130°	0.6	160-170°	0.6	Verlust	2.5

Rest bei 4 mm:

-100°	12.95	130-140°	2.72	170-180°	0.85
100-110°	3.4	140-150°	19.55	180-200°	2.63
110-120°	2.85	150-160°	1.1	Rückstand	1.63
120-130°	2.19	160-170°	1.55	Verlust	12.1

3.25 g Natriumkresolat, 10.45 g Bromvaleriansäureester 1 Stunde mit 25 ccm Ligroin: 7.1 bzw. 5.7 pCt. Umsetzung.

Der *p*-Kresoxy- α -isovaleriansäureäthylester siedet als farbloses Oel bei 760 mm von 265-271°, bei 55 mm von 145-148°.

$C_{14}H_{20}O_3$. Ber. C 71.19, H 8.47.

Gef. » 71.15, » 8.57.

Die Säure, mit 91 pCt. Ausbeute erhalten, krystallisirt aus Ligroin in farblosen, viereckigen Tafeln. Schmp. 81-82°. Löslichkeit wie die der niedrigeren Homologen.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69.28, H 7.69.

Gef. » 68.96, » 7.86.

Werden die Umsetzungen bis zu neutraler Reaction getrieben, so erreicht die Menge des Bromnatriums fast stets die der Theorie entsprechende Procentmenge:

	Propion- säureester	Butter- säureester	Isobutter- säureester	Isovalerian- säureester
<i>o</i> -Kresol	98-98.6	9.8	98-99	98
<i>m</i> -Kresol	97-100	95.6	99	99.7
<i>p</i> -Kresol	96	98	99	99.5

Bei unvollständigem Umsatz (1 Stunde in Ligroin vom Sdp. 65-70°) sind die Unterschiede bedeutender:

	Propion- säureester	Butter- säureester	Isobutter- säureester	Isovalerian- säureester
Phenol	92	88	16	11
<i>o</i> -Kresol	95	91	22	17
<i>m</i> -Kresol	83	79	18	18
<i>p</i> -Kresol	62	48	8	7

Besonders auffallend ist die bei allen vier Bromestern auftretende Depression der Werthe des *p*-Kresols.

Bei diesen Untersuchungen unterstützten mich die HHrn. Dr. H. Guntrum, Dr. R. Koch und stud. W. Stepkowski auf das Beste.

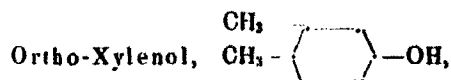
205. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XLV. Natriumxylenolate und α -Bromfettsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Das zu den folgenden Umsetzungen verwendete



wurde von Kahlbaum bezogen. Es schmolz bei $66.5-66.8^\circ$ (umkrystallisirt). Die Natriumverbindung wurde durch Lösen von Xylenol in alkoholischem Natriumäthylat und Verjagen des Alkohols im Vacuum bei 160° hergestellt. Ausbeute theoretisch. Aus 4.6 g Natrium wurden erhalten 28.91; 28.9; 28.81; 28.79 g Xylenolat (ber. 28.8 g). Nach dem Erhitzen mit 74 g α -Brompropionsäureester auf 160° (4 Stunden) reagirte die Masse neutral. Die Aufarbeitung ergab 20.52 g Natriumbromid (ber. 20.6 g) mit 77.26 pCt. Brom (ber. 77.67 pCt.); mithin Umsetzung: 99.6 pCt.

Rohöl 87.3 g (ber. 82.2 g); Vorlauf (-200°): 37.91 g (ber. 37.8 g); Verkettungsproduct: 48.25 g (ber. 44.4 g).

Fractionen des Vorlaufs an der Luft:

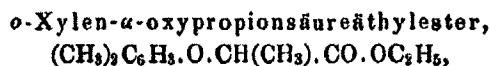
-100°	5.3	180-140°	0.53	170-180°	2.2
100-110°	0.95	140-150°	0.85	180-190°	4.7
110-120°	1.7	150-160°	2.60	190-200°	5.55
120-130°	0.52	160-170°	18.01	Verlust	1.14

Verkettungsproduct bei 4 mm:

-100°	6.42	130-140°	1.1	170-190°	1.8
100-110°	0.65	140-150°	3.6	Rückstand	1.65
110-120°	0.82	150-160°	16.0	Verlust	3.41
120-180°	0.4	160-170°	18.4		

Die Umsetzung von 3.6 g Natriumxylenolat (Na = 15.34 pCt.; ber. 15.97 pCt.) mit 9.05 g Brompropionsäureester ergab nach einstündigem

Kochen mit 25 ccm Ligroin (Sdp. 65—70°): 70.5 bzw. 68.5 pCt.
Das in normaler Weise entstandene Verkettungsproduct, der



siedet bei 773 mm von 268—273° und stellt ein schwach gelblich gefärbtes Oel von gewürzigem Geruch dar.

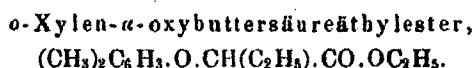
C₁₃H₁₈O₃. Ber. C 70.27, H 8.11.

Gef. » 70.09, » 8.26.

Die Verseifung mit wässriger Kalilauge vollzieht sich glatt und rasch. Die Säure (8 g aus 10 g Ester, ber. 8.74 g) krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Ligroin in rechtwinkeligen, fast farblosen, zu Büscheln vereinigten, länglichen Stäbchen und Plättchen. Schmp. 85—88°.

C₁₁H₁₄O₃. Ber. C 68.04, H 7.22.

Gef. » 68.00, » 7.40.



Umsetzung wie oben nach 4 Stunden bei 160°: 95 pCt.

Rohöl: 92.7 g (ber. 88.2 g); Vorlauf: 34.21 g (ber. 41 g); Verkettungsproduct: 57.7 g (ber. 47.2 g).

Fractionen des Vorlaufs an der Luft:

—100°	5.35	130—140°	0.51	170—180°	1.67
100—110°	0.59	140—150°	0.77	180—190°	11.61
110—120°	0.74	150—160°	0.93	190—200°	7.38
120—130°	0.86	160—170°	3.8	Verlust	0.79

Rest bei 2 mm:

—100°	6.15	130—140°	1.19	170—180°	24.1
100—110°	0.8	140—150°	1.4	180—200°	5.1
110—120°	1.12	160—170°	1.55	Rückstand	2.0
120—130°	1.49	170—180°	4.0	Verlust	8.8

3.6 g Natriumxylenolat ergaben (mit 9.75 g Brombuttersäureester nach 1 Stunde in siedendem Ligroin 69.0 bzw. 59.5 pCt. Umsetzung.

Das Verkettungsproduct ist ein gelbliches, im Geruch etwas an Buttersäure erinnerndes Oel, Sdp. 275—280° bei 773 mm.

C₁₄H₂₀O₃. Ber. C 71.19, H 8.47.

Gef. » 70.95, » 8.19.

Die Verseifung ging rasch. Die Säure fiel anfangs als hellbraunes, zähes Oel (7.1 g statt 8.81 g) aus; aus Ligroin-Aether krystallisirt farblos; zu Warzen geordnete Nadeln, leicht löslich in den

gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser Wasser. Schmp. 73—76°. Schwefelsäure löst mit rothbrauner, Salpetersäure mit gelbbrauner Farbe.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69.23, H 7.69.
Gef. » 69.20, » 7.76.

o-Xylen- α -oxyisobuttersäureäthylester,
 $(CH_3)_2C_6H_3.O.C(CH_3)_2.CO.OC_2H_5$.

Umsetzung nach 4 Stunden bei 160°: 95 pCt.

Rohöl: 93.4 g (ber. 88.2 g); Vorlauf: 40.79 g (ber. 41 g); Verkettungsproduct: 51.17 g (ber. 50 g).

Fractionen des Vorlaufs an der Luft:

—100°	6.34	130—140°	1.12	170—180°	5.4
100—110°	1.04	140—150°	1.32	180—190°	4.55
110—120°	1.25	150—160°	2.81	190—200°	6.18
120—130°	1.3	160—170°	9.48	Verlust	1.44

Rest bei 4 mm:

—100°	6.84	130—140°	1.79	170—200°	1.85
100—110°	1.35	140—150°	4.43	Rückstand	2.2
110—120°	0.61	150—160°	9.46	Verlust	4.05
120—130°	0.87	160—170°	17.72		

Umsetzung von 3.6 g Natriumsalz mit 9.75 g Bromisobuttersäureester, 1 Stunde in siedendem Ligroin: 5.8 bzw. 5.5 pCt.

Der Ester ist schwach gelblich gefärbt, besitzt einen charakteristischen Geruch und siedet bei 774 mm von 263—268°.

$C_{14}H_{20}O_3$. Ber. C 71.19, H 8.47.
Gef. » 71.14, » 8.46.

10 g Ester waren mit 7 g Aetzkali und 8 ccm Wasser nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad verseift und ergaben 7.3 g Rohsäure (ber. 8.81 g). Die Säure ist anfangs ein bräunliches Oel, geht aber beim Verdunsten ihrer Ligroinlösung in sehr schwach gelblich gefärbte, blättrige, grosse Krystalle über, die bei 86° zu schmelzen beginnen und bei 90.5° vollständig klar geschmolzen sind. Löslichkeit wie bei der vorigen isomeren Säure.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69.23, H 7.69.
Gef. » 69.00, » 7.47.

o-Xylen- α -oxyisovaleriansäureäthylester,
 $(CH_3)_2C_6H_3.O.CH(i-C_3H_7).CO.OC_2H_5$.

Umsetzung nach 4 Stunden bei 160°: 95 pCt.

Rohöl 101.6 g (ber. 96.2 g); Vorlauf: 33.94 g (ber. 46.2 g); Verkettungsproduct: 65 g (ber. 50 g).

Der Grund für dieses Missverhältniss ist in dem höheren Siedepunkt des Bromisovaleriansäureesters zu suchen.

Vorlauf an der Luft:

-100°	5.25	130-140°	0.87	170-180°	1.77
100-110°	0.8	140-150°	0.29	180-190°	9.15
110-120°	0.5	150-160°	0.35	190-200°	14.4
120-130°	0.4	160-170°	0.66	Verlust	2.66

Rest bei 2 mm:

-100°	7.45	130-140°	1.6	170-180°	15.7
100-110°	4.02	140-150°	1.8	180-230°	2.4
110-120°	2.0	150-160°	3.69	Rückstand	1.66
120-130°	2.3	160-170°	11.47	Verlust	9.92

Die Umsetzung von 3.6 g Salz mit 10.45 g Bromisovaleriansäureester, 1 Stunde in siedendem Ligroin, betrug 4.5 pCt.

Der Ester siedet als farbloses Öl unter 744 mm bei 275-283°.

$C_{15}H_{23}O_2$. Ber. C 72.00, H 8.80.

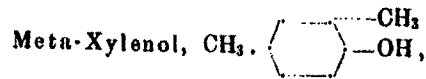
Gef. » 71.92, » 8.90.

Die Verseifung von 10 g Ester dauerte 1 $\frac{3}{4}$ Stunden. Rohsäure, die erst nach längerem Stehen fest wurde: 8.2 g (ber. 8.88 g). Durch Umkrystallisieren aus Ligroin wurden sternförmig geordnete Prismen erhalten, die nach dem Zerdrücken auf der Thonplatte hart wurden und bei 49.5-52° schmolzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, Chloroform, Ligroin.

$C_{13}H_{18}O_2$. Ber. C 70.27, H 8.11.

Gef. » 70.05, » 8.20.

Das von Kahlbaum bezogene



siedete von 209-211°.

m-Xylen- α -oxypropionsäureäthylester,
 $(CH_3)_2C_6H_3.O.CH(CH_3).CO.O C_2H_5$.

Die Natriumverbindung des *m*-Xylenols wurde nach der oben angegebenen Methode in theoretischer Ausbeute erhalten. Die Umsetzung von 28.9 g mit 74 g Brompropionsäureester betrug nach 4 Stunden bei 160° 98 pCt.; bei 3.6 g Natriumverbindung (Na = 15.25 pCt., ber. 15.97 pCt.) 1 Stunde in siedendem Ligroin: 97.5 bzw. 98.5 pCt. Das Verkettungsproduct (Ausbeute s. u.) siedet bei 771 mm bei 264.5°.

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70.27, H 8.11.

Gef. » 70.15, » 8.09.

10 g Ester waren nach 15 Minuten Erwärmen im Wasserbad verseift. Die Säure krystallisiert aus Aether-Ligroin-Mischung in farblosen, büschelförmig gelagerten Stäbchen und Säulen, Schmp. 82-87.5°; leicht löslich in Aether, Ligroin, Alkohol, Aceton, Chloroform, Schwefel-

kohlenstoff. Concentrirte Salpetersäure entwickelt rothbraune Dämpfe; in der Wärme zeigt sich eine grüne Färbung; concentrirte Schwefelsäure giebt in der Wärme eine bordeauxrothe Färbung.

m-Xylen- α -oxybuttersäureäthylester,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$.

Umsetzung wie oben: 98 pCt.; nach einstündigem Kochen in Ligroin: 98.0 bzw. 99.0 pCt. Ausbeuten s. u. Der Ester ist ein farbloses Oel, riecht nach Buttersäure und siedet bei 769 mm von 267–271°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Ber. C 71.19, H 8.47.
 Gef. » 71.15, » 8.56.

Die Verseifung von 10 g dauerte auf dem Wasserbad 35 Minuten. Die Säure krystallisirt aus Aether-Ligroin in weichen, farblosen Nadelchen, Schmp. 64.3–65.3°. Löslich in den organischen Solventien; concentrirte Salzsäure löst nicht, Salpetersäure mit braungelber Farbe.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 69.23, H 7.69.
 Gef. » 69.12, » 7.84.

m-Xylen- α -oxyisobuttersäureäthylester,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$.

Umsetzungen bei 160°: 97 pCt.; in Ligroin (1 Stunde) 21.5 bzw. 24.0 pCt. Ausbeuten s. u. Der Ester ist farblos, riecht stechend nach Zwiebeln. Sdp. 255–258° bei 769 mm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Ber. C 71.19, H 8.47.
 Gef. » 71.14, » 8.45.

Die Verseifung von 10 g dauerte 40 Minuten. Die Aufarbeitung ergab eine ölige Säure. Dieselbe wurde im Vacuum destillirt und da die Analysenresultate nicht stimmten [Hauptfraction 190–200° bei 60 mm: C 67.15, 67.22 pCt. (ber. 69.23 pCt.); H 7.74, 7.79 pCt. (ber. 7.69 pCt.)], wurde das Oel in Sodalösung gelöst, ausgeäthert, mit Salzsäure angesäuert und wieder ausgeäthert. Der Aether hinterliess sodann die Säure als gelbes Oel.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 69.23, H 7.69.
 Gef. » 69.01, » 7.80.

m-Xylen- α -oxyisovaleriansäureäthylester,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(i\text{-C}_3\text{H}_7)\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$.

Umsetzung bei 160°: 97 pCt.; in Ligroin nach einstündigem Kochen: 18.5 bzw. 17.25 pCt. Ausbeuten s. u. Der Ester siedet bei 769 mm von 267–274°. Farbloses Oel.

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Ber. C 72.00, H 8.80.
 Gef. » 71.91, » 8.76.

Die Säure ist ein gelbliches, zähes Öl, Sdp. 213° bei 42 mm.

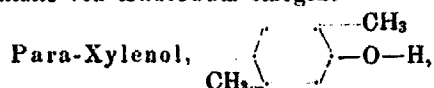
$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70.26, H 8.11.

Gef. » 69.80, » 7.85.

Folgende Tabelle zeigt die Ausbeuten, die aus je 28.8 g Xylenolnatrium mit 2 Mol. Brompropionsäure- (A), Brombuttersäure- (B), Bromisobuttersäure- (C) und Bromisovaleriansäure-Aethylester (D) nach vierstündigem Erhitzen auf 160° erhalten wurden:

	A	B	C	D
Rohöl berechnet	82.2	88.2	88.2	96.2
» gefunden	85.54	85	92.8	96.68
—100°	5.3	4.65	6.3	6.14
100—110°	1.05	0.77	0.88	0.82
110—120°	0.8	0.66	1.3	0.91
120—130°	0.45	0.51	1.2	0.75
130—140°	0.4	0.41	0.82	0.55
140—150°	0.4	0.5	1.16	0.55
150—160°	1.99	0.51	2.25	0.6
160—170°	4.25	0.52	7.7	0.7
170—180°	5.25	3.27	8.53	1.12
180—190°	6.75	7.03	5.15	4.1
190—200°	6.96	10.2	7.45	11.8
Vorlauf gefunden	33.60	29.03	42.74	28.04
» berechnet	37.8	41.0	41.0	46.2
Rest bei:	7 mm	4 mm	4 mm	4 mm
—100°	7.65	9.8	7.71	9.15
100—110°	1.05	1.79	0.85	2.53
110—120°	0.75	1.46	1.4	2.6
120—130°	0.8	1.3	1.6	2.55
130—140°	1.23	1.5	4.23	2.59
140—150°	7.55	3.63	7.7	2.92
150—160°	25.35	16.03	17.5	7.51
160—170°	0.26	12.63	} 1.7	11.68
170—180°	0.2	0.7		9.43
180—190°	0.55	—	—	1.45
Rückstand	1.34	1.85	2.0	1.61
Verlust	1.64	3.21	4.41	14.13
Verkettungsproduct {				
ber.	49.37	53.9	49.1	68.2
gef.	44.4	47.2	47.2	50.0

Das gleichfalls von Kahlbaum bezogene



schmolz zwischen 74 und 75°. Natrium-*p*-kresolat: Na = 15.99 pCt. ber. 15.97 pCt. Die Umsetzungen mit den vier α -Bromfettsäure-äthylestern ergaben Folgendes:

	A	B	C	D
Proc.-Umsetzung:				
4 ^b bei 160°	96	99	97	95
4 ^b » 65-70°	57.5; 60.5	58.6; 58.1	7.7; 9.2	11.7; 9.7
Rohöl berechnet	82.2	88.2	88.2	96.2
» gefunden	88.84	85.1	93.2	106.2
-100°	4.8	4.56	4.92	5.56
100-110°	0.9	0.8	0.98	1.03
110-120°	0.9	0.59	1.42	0.94
120-130°	0.64	0.7	1.5	0.53
130-140°	0.5	0.55	1.3	0.3
140-150°	0.75	0.4	2.0	0.35
150-160°	1.43	0.85	3.66	0.18
160-170°	4.8	0.52	5.12	0.3
170-180°	6.75	1.7	6.85	0.9
180-190°	6.9	6.2	5.96	4.22
190-200°	7.4	12.1	7.83	12.63
Vorlauf gefunden	35.27	28.47	41.57	26.94
» berechnet	37.8	41.0	41.0	46.2
Rest bei:	4 mm	6.5 mm	4 mm	4 mm
-100°	7.25	12.28	7.45	12.76
100-110°	0.78	2.60	1.0	3.3
110-120°	0.7	1.4	1.33	2.81
120-130°	1.13	1.2	4.1	2.6
130-140°	23.36	1.23	10.8	3.8
140-150°	10.8	2.7	18.26	8.45
150-160°	—	28.92	1.36	14.4
160-170°	—	1.4	0.35	7.55
170-180°	—	0.43	1.2	1.1
180-190°	—	0.8		
Rückstand	1.64	1.5	1.6	1.75
Verlust	0.8	1.04	2.45	13.86
Verkettungsproduct {				
gef.	46.46	55.45	49.9	72.38
ber.	44.4	47.2	47.2	50

Bei vollständiger Umsetzung sind demnach die Fractionsausbeuten normal und deuten nicht auf Nebenprocesse. Bei den höher siedenden Estern der α -Brombuttersäure und α -Bromisovaleriansäure ist die Grenze 200° nicht die richtige zur Trennung von »Vorlauf« und »Verkettungsproduct«, wie auch sonst beobachtet wurde.

Die einzelnen neuen Verbindungen haben folgende Eigenschaften:

p-Xylen- α -oxypropionsäureäthylester,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

Farbloses Oel, Sdp. 259° bei 782 mm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 70.27, H 8.11.
 Gef. » 70.09, » 8.10.

Die Ausbeute bei der Verseifung ist normal. Die Säure erschien nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Ligroin in viereckigen Säulen und Tafeln, auch in feinen, farblosen Nadelchen. Schmp. 105—106.5°. Concentrirte Schwefelsäure löst erst in der Wärme unter Braunfärbung. Salpetersäure entwickelt braunrothe Dämpfe und erzeugt in der Wärme eine Grünfärbung, ebenso bei den folgenden Homologen.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.04, H 7.22.
Gef. » 67.90, » 7.40.

p-Xylen- α -oxybuttersäureäthylester,
 $(CH_3)_2C_6H_4.O.CH(C_2H_5).COOC_2H_5$.

Farbloses, nach ranziger Butter riechendes Oel, Sdp. 265—266° bei 765 mm.

$C_{14}H_{20}O_3$. Ber. C 71.19, H 8.47.
Gef. » 71.17, » 8.67.

Die Verseifung ging normal. Die Säure wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Ligroin, zuletzt aus Aether-Ligroin-Mischung in warzenförmig gelagerten, weichen, farblosen Nadelchen erhalten, die bei 87—90° schmolzen. In Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton auch in der Kälte sehr leicht löslich.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69.23, H 7.69.
Gef. » 69.08, » 7.56.

p-Xylen- α -oxyisobuttersäureäthylester,
 $(CH_3)_2C_6H_4.O.C(CH_3)_2.COOC_2H_5$.

Farbloses Oel, Sdp. 265—266° bei 767 mm.

$C_{14}H_{20}O_3$. Ber. C 71.19, H 8.47.
Gef. » 71.13, » 8.65.

Die Säure krystallisirt aus Aether-Ligroin in sehr schönen viereckigen Tafeln, Schmp. 114° (geringes Erweichen am Rande bei 108°. Löslichkeit wie zuvor).

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69.23, H 7.69.
Gef. » 69.08, » 7.56.

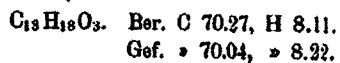
p-Xylen- α -oxyisovaleriansäureäthylester,
 $(CH_3)_2C_6H_4.O.CH(i-C_3H_7).COOC_2H_5$.

Farbloses Oel, Sdp. 270° bei 769 mm.

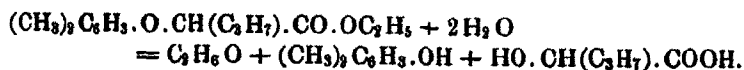
Bei der Verseifung trat eine Abweichung von dem sonst Beobachteten ein. Die anfangs ölige Säure schied nach einiger Zeit Krystalle aus, die aus Ligroin umkrystallisirt wurden. Sie schmolzen bei 78° und gaben bei der Analyse Zahlen, die auf *p*-Xylenol, Schmp. 75°, deuten.

$C_8H_{10}O$. Ber. C 78.70, H 8.20.
Gef. » 78.92, » 8.67.

Es wurde daher die ölige Mutterlauge mit Wasserdampf behandelt, so der Rest des Xylenols abgetrieben und im Destillat nachgewiesen. Der Destillationrückstand wurde in Soda gelöst, ausgeäthert, mit verdünnter Salzsäure ölig gefällt und die Fällung mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat ein hellgelb gefärbtes Oel, welches als die *p*-Xylen- α -oxyisovaleriansäure zu betrachten ist.



Da der *p*-Xylen- α -oxyisovaleriansäureester unter allen oben beschriebenen Estern am höchsten siedet und sonst in keinem Fall bei der Verseifung Xylenol constatirt wurde, so ist nicht an eine Verunreinigung des Esters zu denken, sondern an einen partiellen Zerfall bei der Verseifung:



Ähnliches wurde noch beim *m*-Nitrophenoxyisovaleriansäureäthylester beobachtet.

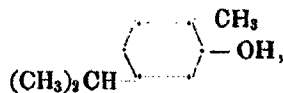
Bei der Ausführung obiger Versuche hatte ich mich der vorzüglichen Hilfe der HHrn. Dr. Koch, Dr. Guntrum und stud. A. Schiemann zu erfreuen.

206. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.
XLVI. Carvacrol-, Thymol-, Pseudocumenol-Natrium und
 α -Bromfettsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingeg. am 17. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Das verwendete Carvacrol,

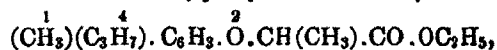


ging bei 754 mm von 231—232° über.

Die Umsetzung von 34.4 g der auf dem gewöhnlichen Weg aus Natriumäthylatlösung erhaltenen Natriumverbindung ergab mit dem α -Brom-Propionsäure (A), -Buttersäure (B), -Isobuttersäure (C) und -Isovaleriansäure-Aethylester (D), von denen die 2 Mol. entsprechenden Mengen verwendet wurden, nach vierstündigem Erhitzen auf 160° folgende Zahlen: Carvacrolnatrium, Na = 13.24 pCt. ber. 13.37 pCt.

	A	B	C	D
4 ^b bei 160°	99 pCt.	100 pCt.	99 pCt.	99 pCt.
1 ^b bei 65—70°	91.8; 93 pCt.	82; 24.5 pCt.	27.8; 82.5 pCt.	19.5; 20.5 pCt.
Rohöl berechnet	92.15 g	93.8 g	98.8 g	101.8 g
» gefunden	87.8	102.35	97.29	108.2
—100°	6.05	14.4	6.85	5.14
100—110°	0.86	0.33	1.2	1.34
110—120°	0.86	0.2	0.94	1.39
120—130°	0.9	0.2	0.99	1.1
130—140°	0.75	0.14	1.25	0.45
140—150°	1.34	0.15	1.33	0.88
150—160°	2.9	0.2	4.0	0.47
160—170°	7.86	1.15	11.26	0.24
170—180°	5.15	9.8	4.54	0.74
180—190°	5.2	7.48	4.98	4.37
190—200°	4.05	9.26	6.65	12.26
Vorlauf gefunden	35.91	43.31	48.99	27.88
» berechnet	37.8	41.0	41.0	46.2
Rest bei	2 mm	2 mm	2 mm	5 mm
—100°	7.65	9.08	6.0	12.62
100—110°	0.63	1.58	0.55	5.25
110—120°	0.46	0.60	0.62	3.65
120—130°	0.44	0.97	1	3.5
130—140°	0.39	0.92	1.8	2.53
140—150°	0.89	0.83	4.65	2.45
150—160°	34.86	2.70	13.09	2.95
160—170°	5.9	32.05	18.36	8.5
170—180°	1.0	6.63	2.1	27.36
180—190°	—	—	—	4.0
190—200°	—	—	—	1.35
Rückstand	2.3	1.9	2.18	2.4
Verlust	0.58	—	1.86	2.39
Verkettungsproduct { gef.	55.1	57.26	52.01	78.95
ber.	50	52.8	52.8	55.6

Der Carvacroxypropionsäureäthylester,



siedet als farbloses Oel von angenehmem Geruch mit gewürzigem Stich bei 751 mm von 277—279°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_3$. Ber. C 72.00, H 8.8.
Gef. » 72.02, » 8.78.

Diese Säure wurde auf dem üblichen Weg isolirt. Sie krystallisirt aus Aether-Ligroin in farblosen Stäbchen, die unregelmässig und bündelförmig gelagert sind, und bei 81.5—82.5° schmelzen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 70.27, H 8.10.
Gef. » 70.31, » 8.14.

α -Carvacroxybuttersäureäthylester,
 $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$.

Farbloses Oel von gewürzigem, zwiebelähnlichem, schwach stechendem Geruch. Sdp. 283—286° bei 751 mm.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$. Ber. C 72.73, H 9.09.

Gef. » 72.53, » 9.06.

Die Verseifung führte zu einer öligen Säure, die bei 59 mm von 224—225° übergang und allmählich erstarrte. Die farblosen Krystalle sind in allen organischen Lösungsmitteln, auch in Ligroin, sehr leicht löslich. Schmp. 42.5—43.5°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Ber. C 71.16, H 8.47.

Gef. » 70.88, » 8.27.

α -Carvacroxyisobuttersäureäthylester,
 $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$.

Farbloses, stark stechend und gewürzig riechendes Oel, Sdp. 264—272° bei 751 mm.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$. Ber. C 72.73, H 9.09.

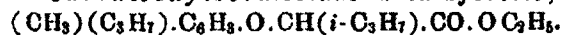
Gef. » 72.44, » 9.06.

Die Isolirung einer analysenreinen Säure nach der gewöhnlichen Verseifungsmethode bot grössere Schwierigkeiten. Die Säure blieb ölig und hatte einen zu hohen Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt. Lösen in Soda und Fällen mit Salzsäure führte nicht zum Ziel, auch nicht die Destillation im Vacuum, ebensowenig das Behandeln mit Wasserdampf. Schliesslich gelang es durch partielle Verseifung, wobei die Verunreinigungen zuerst verseift wurden, aus den schwerer von Kali angegriffenen Estertheilen eine ölige Säure zu erhalten, die bei 93 mm von 190—200° übergang und schwach gelb gefärbt war.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Ber. C 71.18, H 8.47.

Gef. » 70.96, » 8.60.

α -Carvacroxyisovaleriansäureäthylester,



Farbloses, gewürzig riechendes Oel, Sdp. 280—292° bei 762 mm.

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_3$. Ber. C 73.38, H 9.35.

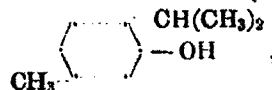
Gef. » 73.19, » 9.49.

Die Säure ist ölig, schwach gelb gefärbt; sie wurde gereinigt durch Destillation (Sdp. 226—229° bei 68 mm), Lösen in Soda, Fällen mit Salzsäure und Ausäthern.

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Ber. C 72.00, H 8.8.

Gef. » 72.18, » 8.93.

Das von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig bezogene Thymol,



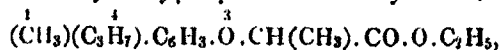
schmolz bei 51°. Thymolnatrium: Na = 13.11 pCt., ber. 13.37 pCt.

Folgende Tabelle enthält die bei den quantitativen Umsetzungsversuchen gewonnenen Zahlen.

	A	B	C	D
4 ^b bei 100°	98 pCt.	98 pCt.	97 pCt.	97 pCt.
1 ^b bei 65–70°	97.5; 99.5 pCt.	93.5; 93.8 pCt.	18.8; 19.0 pCt.	12.3; 14.3 pCt.
Rohöl berechnet	87.8 g	93.8 g	93.8 g	101.8 g
„ gefunden	87.8	92.83	96.71	106.77
–100°	6.51	7.42	6.17	5.75
100–110°	0.85	0.72	1.21	0.5
110–120°	0.89	0.81	1.2	0.85
120–130°	0.76	0.78	0.59	0.89
130–140°	1.02	0.91	1.52	1.2
140–150°	2.06	1.29	1.98	0.73
150–160°	3.78	2.2	2.75	0.87
160–170°	5.99	0.85	4.65	0.8
170–180°	6.06	6.65	6.77	1.3
180–190°	4.77	6.2	6.5	3.45
190–200°	5.85	9.77	8.0	12.70
Vorlauf gefunden	38.54	37.6	41.34	29.04
„ berechnet	37.8	41.0	41.0	46.2
Rest bei	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm
–100°	5.05	6.97	6.3	12
100–110°	0.62	1.69	1.3	2.55
110–120°	0.45	1.45	1.0	2.2
120–130°	0.5	1.41	1.2	1.65
130–140°	0.55	1.15	1.76	1.85
140–150°	2.15	1.6	7.35	2.96
150–160°	13.4	3.9	11.82	5.33
160–170°	20.51	10.3	13.5	25.33
170–180°	0.55	19.82	1.2	7.45
180–190°	—	0.85	—	1.55
Rückstand	1.6	1.18	2.32	1.94
Verlust	2.67	4.88	6.83	11.53
Verkettungsproduct { gef.	48.05	55.2	54.58	76.34
{ ber.	50.0	52.8	52.8	55.6

Bei der Rectification von A im Vacuum entwickelten sich bei 160° weisse Dämpfe, wobei das Thermometer etwas sank. Das Natriumthymolat konnte nie rein weiss, sondern immer nur mit einem Stich in's Graue erhalten werden. Es ist sehr hygroskopisch und zerfliesst an der Luft rasch unter Braunfärbung. Das Pulvern und Abwiegen musste daher so rasch wie möglich geschehen. Bei der Umsetzung in Ligroin trat bei C eine rothviolette, bei D eine schwach rothe Färbung auf.

α-Thymoxypropionsäureäthylester,



siedet als farbloses Oel von gewürzigem Geruch bei 760 mm von 267–272°.

$C_{15}H_{27}O_3$. Ber. C 72.00, H 8.80.
Gef. » 72.12, » 9.01.

Die Verseifung von 10 g Ester mit wässrigem Kali war nach 10 Minuten auf dem Wasserbad vollendet. Rohsäure 6.48 (ber. 8.88). Aus Aether-Ligroin krystallisirten schöne, farblose Tafeln, die 1.2 cm lang und breit und 0.35 cm dick waren und dem mono- oder tri-klinen System angehören. Die eine Ecke der schiefwinkligen, vierseitigen Flächen ist stets abgestumpft. Die Säure ist leicht löslich in den organischen Solventien. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine bordeauxrothe Färbung, Salpetersäure in der Wärme Grünfärbung. Schmp. 68.5—69°.

$C_{13}H_{15}O_3$. Ber. C 70.27, H 8.10.
Gef. » 70.16, » 8.26.

α -Thymoxybuttersäureäthylester,
(CH_3)(C_3H_7). C_6H_5 .O.CH(C_2H_5).CO.O C_2H_5 .

Schwach gelb gefärbtes, nach ranziger Butter riechendes Oel, Sdp. 273—278° bei 773 mm.

$C_{15}H_{24}O_3$. Ber. C 72.73, H 9.09.
Gef. » 72.69, » 9.33.

Die Verseifung von 10 g Ester liefert nach halbstündigem Erhitzen im Wasserbad 7.5 g Rohsäure (ber. 9.94 g). Aus Aether-Ligroin krystallisiren grosse, sehr schöne, trikline Krystalle von prismatischem Habitus, Schmp. 74—76.5°.

$C_{14}H_{20}O_3$. Ber. C 71.18, H 8.47.
Gef. » 71.17, » 8.30.

α -Thymoxyisobuttersäureäthylester,
(CH_3)(C_3H_7). C_6H_5 .O.C(CH_3) $_2$.CO.O C_2H_5 .

Farbloses, gewürzig riechendes Oel, Sdp. 258—263° bei 760 mm.

$C_{16}H_{24}O_3$. Ber. C 72.73, H 9.09.
Gef. » 72.65, » 9.00.

Die Verseifung war gleichfalls nach 30 Minuten beendet: 7.1 g ölige Rohsäure (ber. 8.94 g). Durch Lösen in Aether-Ligroin und Verdunstenlassen ging das Oel in Krystalle über, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Ligroin, in welchem sie schon in der Kälte löslich waren, den constanten Schmp. 69—71° aufweisen. Strahlig krystallinische, verzerrte Nadelaggregate.

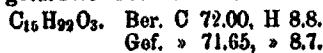
$C_{14}H_{20}O_3$. Ber. C 71.18, H 8.47.
Gef. » 70.74, » 8.60.

α -Thymoxyisovaleriansäureäthylester,
(CH_3)(C_3H_7). C_4H_9 .O.CH(i - C_3H_7).CO.O C_2H_5 .

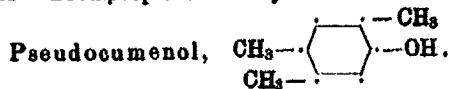
Gewürzig riechendes, farbloses Oel, Sdp. 275—283° bei 760 mm.

$C_{17}H_{26}O_3$. Ber. C 73.38, H 9.35.
Gef. » 73.26, » 9.10.

Die Verseifung lieferte eine ölige Säure. Bei der Rectification unter 60 mm Druck trat anfangs etwas Gas auf, dann destillierte die Säure als schwach gefärbtes Oel von 228—229°.



Im Anschluss an diese Versuche, an deren Ausführung die Herren stud. Steinbach und Schieman dankenswerthen Antheil genommen haben, liess ich noch von Hrn. stud. Seyrotschkin die Umsetzung des α -Brompropionsäureäthylesters mit

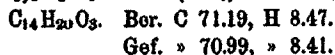
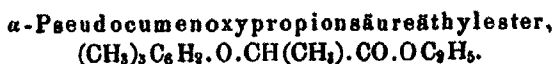


studiren. Das erforderliche Cumenol wurde aus Cumidin hergestellt.

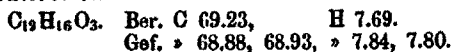
5.92 g Natrium wurden in Alkohol gelöst, mit 35 g Pseudocumenol versetzt und im Vacuum durch Erhitzen im Oelbad zu constantem Gewicht gebracht. Zu dem festen Natriumcumenolat wurden 48 g (ber. für 1 Mol. 46.6 g) Brompropionester gegeben und so lange auf 160—170° erhitzt, bis eine Probe mit Phenolphthalein nicht mehr alkalisch reagirte. Dann wurde das Bromnatrium mit Wasser aufgenommen, der Ester mit Hilfe von Aether getrennt. Die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende dunkelbraune Flüssigkeit wurde zweimal bei 6 mm fractionirt und ergab folgende Ausbeute:

—100°	10 g,	130—140°	1 g,	160—170°	44.7 g,
100—130°	1.5 g,	140—160°	1.6 g,	170—250°	5.1 g.

Die Umsetzung verlief normal, da die Summe der Fractionen 63.9 g beträgt (ber. 62.4 g) und nur eine Hauptfraction auftritt. Letztere ging bei der Rectification unter 20 mm Druck von 147—149° als farbloses Oel über.



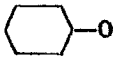
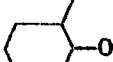
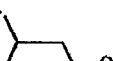
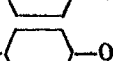
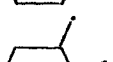
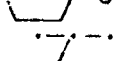
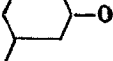
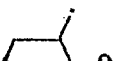
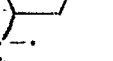
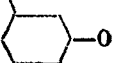
Zur Verseifung von 10 g Ester waren $\frac{3}{4}$ Stdn. nöthig. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in farblosen Tafeln (8.5 g ber. 8.81 g). Schmp. 147°; schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform.



Die Umsetzung von 3.95 g Pseudocumenolnatrium (Na = 14.58 pCt.; ber. 14.55 pCt.) betrug nach einstündigem Kochen mit 25 cem Ligroin, Sdp. 65—70°, und

9.05 g Brompropionsäureester . . .	44.0 bzw. 44.7 pCt.
9.75 » Brombuttersäureester . . .	58.5, 49.5, 50.6 »
9.75 » Bromisobuttersäureester . . .	8.5 bzw. 10.5 »
10.45 » Bromisovaleriansäureester . . .	4.5 » 4.8 »

Auch die in dieser Mittheilung enthaltenen quantitativen Bestimmungen wurden von den Hrn. Dr. Guntrum und Dr. Koch durchgeführt und controllirt, wofür ich den Genannten gern an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Name	Formel	Brompropion- säure- ester	Brom- butter- säure- ester	Brom- isobutter- säure- ester	Brom- iso- valerian- säure- ester
Phenol		92	88	16	11
<i>o</i> -Kresol		95	91	22	17
<i>m</i> -Kresol		83	79	18	18
<i>p</i> -Kresol		62	48	8	7
<i>m</i> -Xylenol		98	98	23	18
Thymol		98	94	19	13
Carvacrol		92	88	30	20
<i>o</i> -Xylenol		70	69	6	5
<i>p</i> -Xylenol		59	56	8	11
<i>ps</i> -Cumenol		44	49	10	5

In der vorstehenden Tabelle sind die Mittelwerthe der bei 65—70° nach einstündigem Kochen in Ligroinlösung erzielten Umsetzungsprocente aufgeführt, wobei eine Abrundung auf ganze Zahlen vorgenommen wurde.

Aus diesen 40 Combinationen ergeben sich folgende Regelmässigkeiten:

I. Die Differenzen zwischen Propionsäurerest und Buttersäurerest:



fallen stets in die Versuchsfehlergrenzen, mit Ausnahme von Carvacrol (9 pCt.) und Parakresol (14 pCt.). Der Zuwachs in der normalen Kette süssert also nur einen geringen Einfluss.

II. Die Differenzen zwischen Isobutter- und Isovalerian-Säurerest:



fallen gleichfalls in die Grenzen der Versuchsfehler, mit Ausnahme von Carvacrol (10 pCt.).

III. Der Einfluss der Kettenzweige ist gegenüber dem normalen Säureresten sehr gross, am stärksten ist die Depression vom Propion- zum Isobutter-Säurerest:



beim Phenol, *o*-Kresol, *m*-Xylenol, Thymol (73—79 pCt.); geringer beim *m*-Kresol, *p*-Kresol, Carvacrol und *o*-Xylenol (58—65 pCt.); noch geringer natürlich bei dem schon mit Propionsäureester schwerer verkettbaren Phenolen: dem *p*-Xylenol (51 pCt.) und dem Pseudo-Cumenol (34 pCt.).

IV. Bei den monoalkyilirten Körpern, den Kresolen, scheint die Orthostellung keinen hindernden Einfluss auszuüben, dagegen drückt die Metastellung die Verkettung der normalen Ester, die Parastellung, die aller vier Ester gegenüber der Muttersubstanz, dem Phenol, deutlich herunter.

V. Die dialkyilirten Phenole verketteten sich gleich dem Phenol oder besser (*m*-Xylenol, Carvacrol) als dasselbe, falls ein Alkyl in der Orthostelle steht. Ausnahme: *p*-Xylenol.

Schlechter als Phenol verkettet sich noch *o*-Xylenol, in welchem die Meta- und Para-Stelle besetzt sind.

VI. Am ungünstigsten erweist sich das Trimethylphenol. Der erwähnte günstige Einfluss des Orthoalkyls tritt hier ebensowenig

zu Tage, wie bei dem *p*-Xylenol, mit dem es zwei Substitutionsorte gemeinsam hat.

Die theoretische Verwerthung dieser Erscheinungen verspare ich mir bis zum Abschluss meiner Versuche, über die ich bald zu berichten in der Lage sein werde.

207. Robert H. Smith und B. Tollens:

Ueber Verbindungen der Fructose (Lävulose) mit den Haloidsalzen der Erdalkalimetalle, sowie über die Oxydation der Fructose.

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Raff.)

A. Allgemeines.

Von der *d*-Fructose (Lävulose) sind zwar Verbindungen mit Chlorblei, Bleinitrat und Wismuthnitrat¹⁾ mehr oder weniger bekannt, dagegen keine Verbindung mit Chlornatrium (welche der bekannten Glucose - Verbindung $(C_6H_{12}O_6)_2NaCl + H_2O$ entsprechen würde) oder mit anderen Salzen der Metalle der Alkalien oder der alkalischen Erden, und deshalb haben wir gesucht, soweit es möglich war, derartige Verbindungen herzustellen, nachdem wir beobachtet hatten, dass eine krystallisirte Verbindung von Fructose mit Bromcalcium existirt.

Es ist uns gelungen, Verbindungen mit Chlor-, Brom- und Jod-Calcium, Chlor-, Brom- und Jod-Strontium, sowie mit Jodbaryum in Krystallen zu gewinnen, ihre Zusammensetzung und Polarisation zu ermitteln und nachzuweisen, dass diese Stoffe wahrscheinlich in die betreffenden Salze und Fructose zerfallen, sobald sie in Wasser aufgelöst werden, denn sie zeigen in Lösung genau die Polarisation, welche der in denselben enthaltenen Menge Fructose zukommt. Es scheint die Art der Bindung der Fructose an die genannten Salze der Bindung von Krystallwasser durch Salze nahe zu stehen.

B. Beschreibung der Fructose-Salzverbindungen.

Die zu den Versuchen verwandte Fructose war als Lävulose puriss. cryst. von Schering's Fabrik bezogen und wurde direct oder zuweilen auch nach dem Umkrystallisiren angewandt.

Zum Zweck des Umkrystallisirens wurden je 50 g Lävulose mit 250 g Alkohol von 93 Gew.-Proc. in einer mit Kork und Steigrohr versehenen Flasche im Wasserbade zur möglichsten Lösung erhitet,

¹⁾ Winter, Ann. d. Chem. 244, 323.

am folgenden Tage von etwa ausgefallenem Syrup abgegossen und in einer verkorkten Flasche sich selbst überlassen, bis nach 14 Tagen schöne Krusten von krystallisirter Fructose sich abgeschieden hatten.

1. Fructose-Bromcalcium, $C_6H_{12}O_6, CaBr_2 + 4H_2O$.

Diese Verbindung erhielten wir, als wir versuchten, Fructose bei Gegenwart von kohlensaurem Calcium durch Brom zu oxydiren, d. h. nach dem Verfahren, welches sich nach Clowes und Tollens¹⁾ zur Bereitung von Galactonsäure, Gluconsäure u. s. w. bewährt hat.

50 g Fructose, 80 g präcipitirtes kohlensaures Calcium, 500 ccm Wasser wurden mit 60 g Brom geschüttelt, bis das Brom sich gelöst hatte. Nach 24 Stunden wurde filtrirt und das Filtrat eingedampft. Der Syrup schied schon während des Erhaltens Krystalle ab, und nach 24 Stunden war ein Krystallbrei entstanden, welcher abgesogen und mit wenig Alkohol nachgewaschen, Bromcalcium und Fructose enthielt, welche Letztere sich durch die rothe Reaction mit Resorcin und Salzsäure sofort nachweisen liess.

Nach dem Abtrocknen auf porösem Thon wurde die Masse in möglichst wenig Wasser warm gelöst, nach dem Auskrystallisiren wieder auf Thon gebracht und dies Verfahren noch einmal wiederholt.

Die schön weisse, krystallinische Masse gab bei den Verbrennungen mit Bleichromat und Kupferdrahtspirale, und den im Uebrigen wie gewöhnlich ausgeführten Fällungen folgende Zahlen:

Ber. C 15.92, H 4.45, Ca 8.85, Br 35.37.
Gef. » 17.07, 17.10, » 4.75, 4.74, » 9.01, 8.98, » 35.32, 35.29.

Da durch die obigen Eigenschaften und die angeführten Zahlen die beschriebene Substanz sich als Fructose-Bromcalcium erwies, suchten wir sie durch directes Zusammenbringen der Bestandtheile herzustellen und hatten hierbei Erfolg.

10 g krystallisirte Fructose und 10 g Bromcalcium wurden zusammen in Wasser gelöst, mit etwas Blutkohle geschüttelt, filtrirt und zum dicken Syrup eingedampft, worauf die Verbindung auskrystallisirte. Nach 24 Stunden wurde die Masse auf Thon gestrichen und der weisse Rückstand umkrystallisirt.

Jetzt wurden die Zahlen

C 16.10, H 4.95, Ca 8.90, Br 35.32.
» 16.27, » 5.03, » 8.92, » 35.33,

welche genau mit den oben angegebenen Zahlen der Verbindung $C_6H_{12}O_6, CaBr_2, 4H_2O$ übereinstimmen, erhalten.

Das Lävulose-Bromcalcium ist in Wasser sehr leicht löslich, doch ist es keineswegs, obgleich es 44.22 pCt. Bromcalcium enthält,

¹⁾ Ann. d. Chem. 310, 166.

an der Luft zerfliesslich. Auch in Alkohol ist es löslich, dagegen nicht in Aether.

Die Ebene des polarisirten Lichtes wird stark nach links gedreht.

Die Polarisationen dieser und der folgenden Substanzen haben wir stets auf die Weise ausgeführt, dass wir 1–2 g der Substanzen (eventuell mit etwas Thonerdehydrat zur Klärung) in Wasser zu 20 ccm lösten, möglichst schnell filtrirten und im Quarzkeil-Halbschatten-Apparat von Schmidt & Haensch im 200 mm-Rohr so schnell¹⁾ wie möglich (nach 7 bis höchstens 10 Minuten) und dann nach längerer Zeit (2 Stunden oder auch am folgenden Morgen) polarisirten.

2.0972 g der zuerst erhaltenen Substanz gaben auf diese Weise eine Anfangsdrehung von 24.54 Scalenthellen und nach einer halben Stunde, sowie später eine constant bleibende Drehung von 22.34 Scalenthellen.

Aus 22.34 Scalenthellen berechnet sich nach

$$[\alpha]_D = \frac{22.34 \cdot 0.344 \cdot 20}{2.0972 \cdot 2} = -36.54^\circ$$

die constante spec. Drehung, und auf analoge Weise aus der Anfangsdrehung die anfängliche spezifische Drehung $[\alpha]_D = -40.25^\circ$. Es findet also eine geringe Multirotation statt.

Berechnet man die spezifische Drehung auf die in 2.0972 g der Bromcalcium-Verbindung enthaltene Fructose, d. h. 0.8283 g, so erhält man nach

$$[\alpha]_D = \frac{22.34 \cdot 0.344 \cdot 20}{0.8283 \cdot 2} = -92.78^\circ,$$

eine Zahl, mit welcher die constante Drehung der Fructose fast ganz genau übereinstimmt.

Es ist dies ein Resultat, aus welchem man den Schluss ziehen muss, dass, obgleich in der festen Substanz die Fructose unzweifelhaft in chemischer Verbindung mit dem Bromcalcium sich befindet, diese Verbindung doch zerfällt, sobald die Substanz in Lösung übergeht.

Es ist also dasselbe der Fall, was auch bei dem Glucose-Chlor-natrium beobachtet ist, welches ebenfalls die Polarisation der in demselben vorhandenen Glucose zeigt, sobald es in Wasser aufgelöst wird, und dasselbe Verhalten zeigen alle anderen, von uns untersuchten Salzverbindungen der Fructose. Auch eine andere polarimetrische Eigenschaft der Fructose, d. h. eine geringe Multirotation, findet sich in diesen Salzverbindungen, und aus der obigen, gleich nach der Lösung beobachteten Anfangsdrehung 24.54° berechnet sich für die im Fructose-Bromcalcium enthaltene Fructose -101.92° .

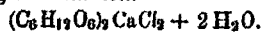
¹⁾ Parcus und Tollens, Ann. d. Chem. 257, 160.

Diese Multirotation ist zwar gering, aber doch erheblich grösser als die an der Fructose selbst beobachtete, und dies kann entweder darauf beruhen, dass die ursprünglich jedenfalls ziemlich hohe Multirotation der Fructose bei den Salzverbindungen langsamer in die constante Drehung übergeht als bei der Fructose selbst, sodass man ein höheres Zwischenstadium zu beobachten im Stande ist als bei Fructose selbst, oder aber — wiewohl weniger wahrscheinlich —, es ist im ersten Moment etwas der unzersetzten Salzverbindung von vielleicht höherem Drehungsvermögen in der Multirotation zeigenden Lösung vorhanden.

Nachdem es gelungen war, das Fructose-Bromcalcium durch Zusammenbringen der Substanzen zu bilden, versuchten wir die Gewinnung analoger Verbindungen durch Zusammenbringen der betreffenden Substanzen mit Fructose.

2. Fructose-Chlorcalcium, $(C_6H_{12}O_6)_2CaCl_2 + 2H_2O$.

Aus 20 g Fructose und 15 g trockenem Chlorcalcium wurde die Substanz ebenso wie die beschriebene Bromverbindung in Krystallen gewonnen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren erhielten wir folgende Zahlen.



Ber. C 28.39, H 5.58, Ca 7.89, Cl 13.98.

Gef. » 28.09, 28.08, » 6.24, 6.32, » 8.24, 8.09, » 13.66, 13.71.

Substanz neuer Bereitung: » 8.13, 8.04.

Das optische Verhalten wurde so geprüft, wie es bei der Bromcalciumverbindung angegeben ist.

1.9577 g gaben, 8 Minuten nach der Auflösung untersucht, eine Linksdrehung von 38.3 Scalentheilen und später 36.7 Scalentheilen, folglich war die constante spezifische Drehung $[\alpha]_D = -64.5^\circ$, die Anfangsdrehung war $\alpha]_{D_1} = -67.3^\circ$. Auf die in 1.9577 g enthaltenen 1.3905 g Lävulose berechnet, macht dies eine constante Drehung $[\alpha]_D = -90.79^\circ$ und eine Anfangsdrehung -94.75° aus.

3. Fructose-Jodcalcium, $(C_6H_{12}O_6)_2, CaJ_2 + 2H_2O$.

Diese Verbindung wurde hergestellt, indem 6 g Fructose und 8.5 g Jodcalcium je in wenig Wasser gelöst, gemischt¹⁾, mit etwas Blutkohle und noch etwas Wasser geschüttelt, filtrirt und eingedunstet wurden. Nach ca. 10 Tagen begann der Syrup zu krystallisiren, und eine Woche später wurde die Masse auf Thonstücke gebracht und über Schwefelsäure bewahrt.

Die harte, an der Luft zerfliessliche Masse gab folgende Zahlen:

Ber. C 20.87, H 4.10, Ca 5.80, J 36.77.

Gef. » 20.97, » 4.40, » 5.92, 5.82, » 36.55, 36.54.

¹⁾ Hierbei trat merkliche Temperaturerhöhung auf.

Optisches Verhalten:

Aufgelöst 1.6602 g (enthaltend 0.8668 g Fructose) zu 20 ccm.
Abgelesen nach 7 Minuten — 26.8, später — 22.86 Scalenthelle.

Constante Drehung:

für die Verbindung: $[\alpha]_D = -47.4^\circ$,
» » Fructose: $[\alpha]_D = -90.7^\circ$.

Anfangsdrehung für die Fructose: $[\alpha]_D = -106.4^\circ$.

4. Fructose-Chlorstrontium, $(C_6H_{12}O_6)_2SrCl_2 + 3H_2O$.

Aus der wie oben beschrieben hergestellten und zum Syrup eingedampften Lösung von 10 g Fructose und 13 g Chlorstrontium krystallisirte sehr bald die Verbindung, sie wurde drei Mal aufgelöst, wieder krystallisirt und auf Thon gebracht. Sie ist an der Luft ganz beständig.

Ber. C 25.14, H 5.29, Sr 15.29, Cl 12.38.

Gef. » 25.45, 25.58, » 5.69, 5.84, » 15.59, 15.47, » 12.32, 12.25.

Optisches Verhalten:

Aufgelöst 1.9720 g (enth. 1.2402 g Fructose) zu 20 ccm.
Abgelesen Anfangs — 35.2, constant — 33 Scalenthelle.

Constante Drehung:

für die Verbindung: $[\alpha]_D = -57.6^\circ$,
» » Fructose: $[\alpha]_D = -91.5^\circ$.

Anfangsdrehung für die Fructose: $[\alpha]_D = -97.6^\circ$.

5. Fructose-Bromstrontium, $(C_6H_{12}O_6)_2SrBr_2 + 3H_2O$.

Auf analoge Weise wie die vorigen Verbindungen aus 10 g Fructose und 17 g Bromstrontium hergestellt, bildet diese Substanz schöne, durchsichtige, tafelförmige, an der Luft beständige Krystalle.

Ber. C 21.76, H 4.58, Sr 13.24, Br 24.16.

Gef. » 21.89, 20.09, » 5.04, 5.01, » 13.17, 13.20, » 24.06, 24.23.

Optisches Verhalten:

Aufgelöst 2.1510 g (= 1.1708 g Fructose) zu 20 ccm.
Abgelesen nach 7 Minuten — 36.9, constant — 31.22 Scalenthelle.

Constante Drehung:

für die Verbindung: $[\alpha]_D = -49.9^\circ$,
» » Fructose: $[\alpha]_D = -91.7^\circ$.

Anfangsdrehung für die Fructose: $[\alpha]_D = -108.4^\circ$.

6. Fructose-Jodstrontium, $(C_6H_{12}O_6)_2(SrJ_2)_2, 4H_2O$.

Aus 5 g Fructose und 8.5 g Jodstrontium, welche getrennt in wenig Wasser gelöst und dann gemischt¹⁾ wurden, hergestellt,

¹⁾ Wie bei der Herstellung der Jodcalciumverbindung trat hierbei Wärmeentwicklung ein.

bildete diese Substanz eine harte Masse, welche schwer vom Thon zu trennen war.

Ber. C 16.68, H 3.43, Sr 13.53, J 39.18.
Gef. » 16.74, » 3.87, » 13.52, 13.37, » 38.94, 38.92.

Nach dieser Analyse ist die Zusammensetzung eine andere als diejenige der oben beschriebenen Fructose-Verbindungen, indem 3 Mol. Fructose mit 2 Mol. Jodstrontium zusammengetreten sind. Wir wollten übrigens die Resultate nur als vorläufig betrachten, weil die Substanz nicht wie die früher untersuchten durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt war. Uebrigens hat Substanz von einer neuen Bereitung ähnliche Zahlen gegeben.

7. Fructose-Jodbaryum, $(C_6H_{12}O_6)_2BaJ_2 + 2H_2O$.

Als die Lösungen von 14 g Fructose und von 20 g Jodbaryum auf die früher beschriebene Weise gemischt¹⁾ und verdunstet waren, krystallisirte nach 2–3 Wochen der Syrup plötzlich. Nach dem Abtrocknen auf Thonstücken über Schwefelsäure und zweimaligem Umkrystallisiren bildete die Substanz hübsche Krystalle, welche an der Luft zerfliessen. Die über Schwefelsäure auf Thon abgesogene Substanz wurde analysirt.

Ber. C 18.29, H 3.59, Ba 17.45, J 32.22.
Gef. » 18.11, » 4.20, » 17.47, 17.42, » 32.20, 32.08.

Mit Brombaryum scheint die Fructose ebenfalls eine Verbindung einzugehen, wenigstens zeigte sich bemerkbare Temperaturerhöhung beim Mischen der concentrirten Lösungen der beiden Stoffe. Mit Chlorbaryum gelang es nicht, eine Verbindung zu gewinnen, denn die aus der gemischten eingedampften Lösung der Bestandtheile abgeschiedenen Krystalle erwiesen sich als Chlorbaryum ohne Fructose.

Mit anderen, leicht löslichen Salzen gelang es ebenfalls nicht, die Fructose zu verbinden; so krystallisirten aus den Chlorkalium oder Chlornatrium haltenden Fructosesyrupen Würfel von Chlorkalium oder Chlornatrium aus.

Ebensowenig gelang es, mit Bromkalium, Bromnatrium, Chlorlithium, Chlorzink, Chlorkobalt Krystalle der betreffenden Verbindungen zu erzielen. Eisenchlorid brachte im Fructosesyrup allmählich Zersetzung unter Bildung brauner Substanzen hervor.

¹⁾ Hierbei trat Wärmeentwicklung ein.

C. Zusammenfassung.

Die erhaltenen Verbindungen sind folgende:

1. Fructose-Bromcalcium, $C_6H_{12}O_6, CaBr_2 + 4H_2O$.
2. Fructose-Chlorcalcium, $(C_6H_{12}O_6)_2, CaCl_2 + 2H_2O$.
3. Fructose-Jodcalcium, $(C_6H_{12}O_6)_2, CaJ_2 + 2H_2O$.
4. Fructose-Chlorstrontium, $(C_6H_{12}O_6)_2, SrCl_2 + 3H_2O$.
5. Fructose-Bromstrontium, $(C_6H_{12}O_6)_2, SrBr_2 + 3H_2O$.
6. Fructose-Jodstrontium, $(C_6H_{12}O_6)_2, (SrJ_2)_2 + 4H_2O$.
7. Fructose-Jodbaryum, $(C_6H_{12}O_6)_2, BaJ_2 + 2H_2O$.

Es scheint, dass die Fructose z. Th. die Rolle des Krystallwassers, welches die in den obigen Verbindungen enthaltenen Salze beim Krystallisiren aus wässriger Lösung binden können, spielt, und zwar könnte man aus der Zusammensetzung des Fructose-Chlorcalciums, welches 2 Mol. Fructose und 2 Mol. Wasser enthält, schliessen, dass es $CaCl_2 + 6H_2O$, d. h. das wasserhaltige krystallisirte Chlorcalcium sei, in welchem $4H_2O$ durch $2C_6H_{12}O_6$ ersetzt sind. Ebenso würde es beim Jodcalcium sein, wenn das Jodcalcium eine Verbindung mit $6H_2O$ eingeht¹⁾, und beim Bromcalcium würden, wenn dies Salz eine Verbindung mit $6H_2O$ besitzt, $2H_2O$ durch 1 Mol. $C_6H_{12}O_6$ ersetzt sein. Complicirter liegen die Sachen bei den Fructose-Strontium-Verbindungen; hier würde die Existenz von Hydraten der Halogensalze mit $7H_2O$ am besten zu der Zusammensetzung der Fructose-Salzverbindungen passen²⁾.

Bei dem Fructose-Jodbaryum hat sich die der Fructose-Chlorcalcium-Formel analoge Zusammensetzung $(C_6H_{12}O_6)_2, BaJ_2 + 2H_2O$ gezeigt, welche auf die Existenz eines wasserhaltigen Jodbaryums, $BaJ_2 + 6H_2O$, deuten kann, obgleich Thomsen³⁾ nur ein Salz mit $7H_2O$ erhalten hat, und Beckmann⁴⁾ ebenfalls von $BaJ_2 + 7H_2O$ spricht.

D. Ueber die Oxydation der Fructose mit Salpetersäure.

Wie am Anfange dieser Abhandlung beschrieben ist, haben wir bei dem Versuche, die Fructose mit Brom und Calciumcarbonat zu oxydiren, die aus dem entstandenen Bromcalcium mit der noch vorhandenen Fructose gebildete Verbindung isolirt und untersucht. Da es schwierig zu sein schien, hierbei etwa entstandene andere Producte aus den restirenden bromhaltenden Syrupen zu gewinnen, haben wir diese Art der Oxydation verlassen, sind dagegen zu der

¹⁾ Tassilly, diese Berichte 29, Ref. 341, giebt $CaJ_2 + 8H_2O$ an. Bull. soc. chim. [3] 15, 205.

²⁾ Tassilly, Bull. soc. chim. [3] 15, 205, beschreibt das Salz $SrJ_2 + 7H_2O$.

³⁾ Diese Berichte 10, 1348. ⁴⁾ Diese Berichte 16, 781.

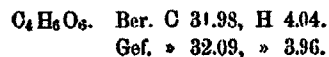
besonders von Kiliani¹⁾ studirten Oxydation mit Salpetersäure übergegangen, und es ist uns gelungen, Kiliani's Resultate im Allgemeinen zu bestätigen.

Nach dem Eindampfen von 71 g Fructose mit 213 g Salpetersäure von 1.2 spec. Gewicht in einer Schale mit als Rührstab dienendem Thermometer auf dem Wasserbade bei 58—62° während 6 Stunden, war ein dicker Syrup entstanden, und dieser lieferte einen ähnlichen Syrup, als er mit noch 60 g Salpetersäure unter Umrühren wieder verdampft wurde.

Nun wurde die Masse in 200 cem Wasser gelöst, kochend mit Calciumcarbonat gesättigt und nach einiger Zeit filtrirt, worauf sich nach längerem Stehen schwer wieder lösliche Krusten eines Calciumtartrates aus dem Filtrate absetzten.

Der Hauptantheil des Letzteren war augenscheinlich mit Oxalat gemengt in den Niederschlag gegangen. Bei einer neuen, mit 30 g Fructose und 120 g Salpetersäure von 1.2 spec. Gewicht in 10 Stunden ausgeführten Oxydation wurde der in Wasser gelöste Syrup mit etwas überschüssigem Calciumcarbonat eine Stunde lang gekocht; nach dem Erkalten wurde abgesogen und der in Wasser vertheilte Niederschlag mit Oxalsäure so lange kochend versetzt, bis die Tüpfelprobe in mit einem Glasröhrchen herausgenommenen klaren Tropfen die Abwesenheit bemerkbarer Mengen sowohl von Kalk als auch von Oxalsäure in der Flüssigkeit bewies²⁾.

Das vom oxalsauren Calcium abgesogene, zum Syrup eingedunstete Filtrat war nach 24 Stunden auskrystallisirt. Nach dem Umkrystallisiren — einmal aus Wasser, zweimal aus Aceton, welches Spuren von Ungelöstem zurückliess — hatten wir gut ausgebildete farblose Krystalle folgender Zusammensetzung:



Die Zusammensetzung der Säure ist also diejenige der Weinsäure.

Bei der Prüfung im Polarisationsapparate zeigte sich völlige Inactivität, und folglich ist die Angabe Kiliani's³⁾, dass bei der Oxydation der Fructose inactive Weinsäure oder Mesoweinsäure entsteht, bestätigt. Freilich ist die Ausbeute an dieser Säure nicht gross, da viel Oxalsäure und andere Stoffe, welche z. Th. mit Kalk braune, amorphe Substanzen gaben, zugleich entstehen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 205, 163.

²⁾ Siehe z. B. Tollens und Wigand, Ann. d. Chem. 265, 317—318.

³⁾ Diese Berichte 14, 2530, Anm.

Unter den Oxydationsproducten ist nach Kiliani Glykolsäure vorhanden, und auch wir erhielten aus den Filtraten von den Gemengen von oxalsaurem und weinsaurem Calcium durch Versetzen mit Kalkmilch, Abfiltriren des Niederschlages und Eindunsten nadelige Krystalle, welche sich wie glykolsaures Calcium verhielten.

Agric.-chem. Labor. d. Univ. Göttingen.

208. Robert H. Smith und B. Tollens:

Untersuchungen über die Polarisation und die Reduktionskraft der Sorbose.

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

A. Allgemeines.

Ueber die Sorbose sind wegen der Schwierigkeiten, welche die Gewinnung dieses Zuckers früher bot, weniger ausgedehnte Untersuchungen als über manche andere Zuckerarten ausgeführt worden, und so ist auch das Verhalten der Sorbose zum polarisirten Licht und gegen alkalische Kupferlösungen weniger studirt worden als dasjenige von z. B. der Glucose (Dextrose, Traubenzucker).

Seit einigen Jahren war der Eine von uns (Tollens) im Besitze einer grösseren Menge von Sorbose, und dies hat uns veranlasst, einige Versuche besonders über das oben genannte Verhalten der Sorbose anzustellen.

Die Sorbose hat Tollens aus Vogelbeersaft hergestellt, und zwar nach dem alten Verfahren des Stehenlassens während längerer Zeit. Mehrere Jahre hatte indessen der Vogelbeersaft keine Sorbose geliefert, es war dagegen gelungen, in nicht unbedeutender Menge Sorbit aus demselben zu gewinnen, und es ist u. a. die Untersuchung von Hitzemann und Tollens¹⁾ mit so hergestelltem Sorbit ausgeführt.

Erklärlicherweise versuchte Tollens die Inocirung der Vogelbeersäfte mit oxydirenden Fermenten, welchen bekanntlich schon vor Bertrand's²⁾ genauen Untersuchungen die Bildung der Sorbose aus dem Sorbit zugeschrieben wurde, und in der That zeigte die Einführung von etwas Substanz aus der Kahldecke von Fässern mit säuernden Gurken Erfolg. Die eingebrachten Organismen breiteten sich all-

¹⁾ Diese Berichte 21, 1048.

²⁾ Bull. soc. chim. (3), 15 627.

mählich zu einer Decke aus, welche die äusseren Kennzeichen des *Bacterium xylinum* Brown besass, zuerst gallertartig war, sich bei zeitweiligem Ersatz der verdunsteten Flüssigkeit erhielt und beim allmählichen Eintrocknen der Flüssigkeit der Schalen als trockne papierartige Decke oberhalb des Syrups suspendirt blieb.

Von Zeit zu Zeit genommene, auf Objectträgern eingetrocknete Tropfen der Flüssigkeiten zeigten nach dem Impfen mit einer Spur Sorbose stets besser werdende Krystallisation, und, als diese nicht mehr zuzunehmen schien, wurden die eingetrockneten, krystallinisch gewordenen Syrupe endlich durch Leinen gepresst und die zurückgebliebene Masse durch mehrmals wiederholte Krystallisation aus Wasser, zuletzt mit Blutkohle, in schön weisse, grosse Krystalle verwandelt, oder aber die Sorbose wurde als Krystallpulver gewonnen, indem die fast reinen Krystalle mit wenig Wasser bei 100° geschmolzen wurden, der so entstandene Syrup mit seinem doppelten Volum an 93-procentigem Alkohol und etwas Blutkohle vermischt, noch kurze Zeit im Wasserbade erwärmt und durch einen Heisswassertrichter filtrirt wurde. Am folgenden Tage wurde die abgeschiedene Sorbose abgesogen, mit Alkohol und nachher Aether nachgewaschen und an der Luft getrocknet.

In anderen Fällen haben wir den lange gestandenen Vogelbeersaft mit Bleiessig versetzt, nach dem Abfiltriren, Pressen und Beseitigen des Bleiessig-Niederschlags und dem Entbleien der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff das Filtrat im Vacuum eingedampft und die so erhaltenen Krystalle auf die obige Art weiter gereinigt.

Da die früher von Tollens in Gemeinschaft mit Wehmer¹⁾ angestellte Prüfung der Sorbose auf Lävulinsäurebildung durch Erhitzen mit Salzsäure ein vielleicht nicht ganz einwandfreies Resultat ergeben hatte, hat Tollens den Versuch wiederholt, indem er 10 g Sorbose mit 50 ccm Wasser und 5 ccm concentrirter Salzsäure im Wasserbade 5 Stunden lang kochte, das entstandene Humin abfiltrirte und das Filtrat nach Zusatz von noch 5 ccm concentrirter Salzsäure wieder einige Stunden im Wasserbade kochte²⁾. Das mit Calciumcarbonat gesättigte und eingedampfte Filtrat gab nach dem Versetzen mit Salzsäure an Aether eine saure Substanz ab, welche auf die gewöhnliche Weise erst in Zinksalz und dann in Silbersalz verwandelt wurde. Das in Sechsecken krystallisirte Silbersalz lieferte 48.43 pCt. Silber, während lävulinsaures Silber 48.40 pCt. Silber verlangt.

Die Sorbose zeigt ferner sehr schön die für Fructose (Lävulose) charakteristische rothe Reaction mit Resorcin und Salzsäure.

¹⁾ Ann. d. Chem. 243, 320.

²⁾ Im Ganzen wurden aus den obigen 10 g Sorbose 3.3 g Humin erhalten

Wenn in dieser Hinsicht die Sorbose auch sich der Fructose ähnlich verhält, so zeigt sie sich doch in anderer Hinsicht sehr verschieden von der Fructose. So gelang es uns nicht, auf die Weise, welche bei der Fructose sofort zum Ziel führt, eine Kalkverbindung der Sorbose herzustellen, denn als wir gleichzeitig in Sorboselösung und in Fructoselösung nach der Peligot'schen Vorschrift Kalk eintrugen, erstarrte die Fructoselösung sehr bald, in der Sorboselösung zeigte sich dagegen nichts Derartiges, indem der Kalk unter theilweiser Lösung zwar gelbe Farbe aber keinerlei Verdickung hervorbrachte.

Ferner gelang es nicht, auch nur irgend eine der Verbindungen, wie sie die Fructose mit den Haloidsalzen der Metalle der alkalischen Erden liefert (s. die vorhergehende Abhandlung), zu erhalten.

Die Sorbose ist somit weniger als die Fructose zu Verbindungen mit Basen oder Salzen geneigt.

B. Polarisation der Sorbose.

Für die spezifische Drehung der Sorbose ist in neuerer Zeit für die gewöhnliche, nicht näher bestimmte Temperatur in 10-procentiger Lösung von Wehmer und Tollens¹⁾ $[\alpha]_D = -43.4^\circ$ gefunden worden, und dies stimmt zu den früheren Angaben von $[\alpha]_D = -36^\circ$ (Pelouze) und $[\alpha]_D = -46.6^\circ$ (Berthelot)²⁾.

Wünschenswerth waren genauere Untersuchungen mit Berücksichtigung des Einflusses der Temperatur und der Concentration der Lösungen auf die spezifische Drehung.

Zu unserer Untersuchung trockneten wir die lufttrockne, möglichst reine, gepulverte Sorbose eine halbe Stunde lang bei $50-60^\circ$ und wogen die über Schwefelsäure abgekühlte Substanz in zur Herstellung von 5-, 10-, 20-, 30-, 40-, 50-procentigen Lösungen passenden Mengen möglichst schnell in einem Wäggläschen von ca. 40 ccm Inhalt ab, wogen die mit einer Bürette abgemessenen Mengen Wasser dazu, lösten in der Kälte oder in gelinder Wärme und bestimmten darauf das spezifische Gewicht d_4^{20} mittels des Sprengel-Landolt'schen Pyknometers unter Benutzung der Formel³⁾

$$d_4^{20} = \frac{F}{W} 0.99705 - 0.0012.$$

¹⁾ Ann. d. Chem. 248, 314.

²⁾ Ferner haben in der allerneuesten Zeit Lobry de Bruyn und van Ekenstein (Rec. d. trav. d. Pays-Bas 19, 1) für *d*-Sorbose bei 17° für 4-procentige Lösung $[\alpha]_D = -42.7^\circ$, für 1-procentige Lösung $[\alpha]_D = -40.3^\circ$ gefunden.

³⁾ Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 1. Aufl. 137.

Die Drehung bestimmte der Eine von uns (Smith) mit dem neuen Landolt-Lippich'schen Polarisationsapparate¹⁾ mit 3-theiligem Gesichtsfelde und Vorrichtung zur Temperatur-Regulirung. Dieser vorzügliche Apparat, welcher uns von Hrn. Geh. Rath Fleischmann freundlichst geliehen worden ist, erlaubt Ablesungen, welche unter sich höchstens um 1—2 Hundertstel Grade differiren.

Zur Regelung der Temperatur benutzten wir den mit Asbest umhüllten Kasten, in welchem das 100 mm lange Beobachtungsrohr von Wasser umgeben ist. In einem Loche des Deckels dieses Kastens haben wir ein Thermometer von Franz Müller in Bonn, in einem anderen einen aus Glas hergestellten einfachen Rührer befestigt, welcher durch eine Turbine in beständiger Bewegung gehalten wurde.

Die Polarisationen wurden zuerst bei der gerade herrschenden Zimmertemperatur beobachtet, dann wurde eine sehr kleine Flamme unter den Wasserkasten gestellt, bis die Temperatur 20° erreicht und diese durch Regulirung des Flämmchens einige Zeit constant erhalten war, worauf die Ablesungen bei 20° erfolgten; durch Vergrößerung des Flämmchens wurden die Temperaturen 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 80° erreicht, und es wurden die Drehungen der Lösungen bei diesen Temperaturen beobachtet.

Stets wurden 5 Beobachtungen des Nullpunktes und 5 Beobachtungen bei eingeschobenem Rohr ausgeführt und das Mittel der wenig differirenden Einzelablesungen genommen.

Die erhaltenen Zahlen sind in der Tabelle I, die aus denselben berechneten specifischen Drehungen in der Tabelle II niedergelegt.

Beim Betrachten dieser Zahlen sieht man sofort, dass die specifische Drehung der Sorbose mit dem Steigen der Temperatur abnimmt und mit dem Steigen der Concentration zunimmt.

Wenn man für jede der untersuchten Lösungen die Temperaturen und die zugehörigen specifischen Drehungen in ein Liniennetz einträgt, erhält man ziemlich regelmässige, sanft abfallende Curven, welche der geraden Linie sehr nahe stehen; durch passende Benutzung von drei, gut zu dem Verlauf der Curven passenden Werthen erhält man Formeln, welche den Einfluss der Temperatur auf die specifischen Drehungen der Lösungen verschiedener Concentration ausdrücken.

Mit diesen Formeln haben wir die specifische Drehung berechnet, welche bei 20° und bei 30° den Lösungen der obigen Concentration zukommt. (Tabelle III.)

¹⁾ Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 2. Aufl. 320; diese Berichte 28, 3102.

Tabelle I.

Procent- gehalt der Lösungen an Sorbose	Sorbose g	Wasser g	Spec. Gewicht der Lösungen d ₂₀ ⁴	Abgelesene Drehungen bei							
				Zimmer- temperatur ° C.	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
5.00	1.6268	30.8988	1.0176	(16°) 2.156°	2.150°	2.144°	2.130°	2.118°	2.070°	2.040°	1.990°
9.97	2.6561	28.9717	1.0881	(16°) 4.478°	4.452°	4.424°	4.392°	4.338°	4.298°	4.160°	4.058°
19.90	4.9852	20.0705	1.0804	(14°) 9.384°	9.382°	9.328°	9.262°	9.136°	8.988°	8.766°	8.518°
29.98	8.5940	20.0729	1.1264	(17°) 14.302°	14.892°	14.814°	14.670°	14.500°	14.206°	13.948°	13.532°
39.93	15.8582	20.8508	1.1745	(16°) 21.002°	20.980°	20.810°	20.640°	20.870°	20.026°	19.546°	19.088°
50.00	20.0068	20.0044	1.2268	—	27.674°	27.529°	27.346°	27.060°	26.491°	15.882°	25.120°

Tabelle II.

Annähernder Procentgehalt	Specifische Drehung bei							
	Zimmer- temperatur	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
5	(16°) — 42.372°	42.254°	42.136°	41.861°	40.625°	40.381°	40.092°	39.109°
10	(16°) — 43.245°	42.998°	42.723°	42.414°	41.893°	41.507°	40.232°	39.189°
20	(14°) — 43.664°	43.654°	43.402°	43.095°	42.508°	41.820°	40.787°	39.633°
30	(17°) — 44.121°	44.101°	43.870°	43.444°	42.940°	42.069°	41.305°	40.073°
40	(16°) — 44.788°	44.737°	44.365°	44.012°	43.436°	42.702°	41.679°	40.596°
50	—	45.113°	44.876°	44.578°	44.014°	43.184°	42.192°	40.959°

Tabelle III.

Annähernde Concentration der Lösungen	[α] _D bei 20°		[α] _D bei 30°
	Gefunden	Berechnet	
5 pCt.	42.254	42.295	42.136
10 »	42.993	43.126	42.879
20 »	43.645	43.675	43.526
30 »	44.101	44.100	43.895
40 »	44.737	44.722	44.451
50 »	45.113	45.113	44.923

Aus den für 20° berechneten Zahlen haben wir endlich folgende Formel ermittelt, welche die Veränderungen der spezifischen Drehung darstellt, welche mit der Aenderung des Procentgehaltes der Lösungen eintreten:

$$[\alpha]_D^{20} \text{ bei } 20^\circ = -(42.65 + 0.047 p + 0.00007 p^2)^\circ.$$

Folgende Zusammenstellung zeigt den Grad der Uebereinstimmung unserer experimentell erhaltenen Zahlen der Tabelle II mit den nach der obigen Formel berechneten:

Concentration der Lösungen	Gefunden	Berechnet ²⁾
	[α] _D s. Tabelle II	[α] _D
5.00 pCt.	42.254°	42.387
9.97 »	42.993°	43.126
19.90 »	43.654°	43.613
29.98 »	44.101°	44.122
39.93 »	44.737°	44.638
50.00 »	45.113°	45.175

Die Veränderungen, welche Temperaturschwankungen hervorbringen, sind unbedeutend, wenn es sich um Temperaturen handelt, welche sich nur wenig von den gewöhnlichen Zimmertemperaturen entfernen; so ist z. B. nach der Tabelle III die Abnahme von [α]_D beim Erwärmen der Sorboselösungen von 20° auf 30° folgende:

Annähernde Con- centration der Sorboselösung	Abnahme von [α] _D von 20 - 30°	Abnahme für 1°
5 pCt.	0.159°	0.016°
10 »	0.247°	0.025°
20 »	0.149°	0.015°
30 »	0.205°	0.020°
40 »	0.271°	0.027°
50 »	0.190°	0.019°
Mittel	0.203°	0.020°

¹⁾ Statt dieser genaueren Formel wird man in den meisten Fällen die folgende einfachere anwenden können. [α]_D bei 20° = -(42.65 + 0.0468 p).

²⁾ Für sogenannte 100-procentige Lösung würde sich [α]_D = -47.829° berechnen.

Man wird folglich von den nach der obigen Formel für 20°

$$[\alpha]_D = - (42.65 + 0.047 p + 0.00007 p^2)^\circ$$

ausgerechneten spezifischen Drehung für jeden Temperaturgrad oberhalb 20° 0.02° abziehen (und umgekehrt für Temperaturen unterhalb 20° verfahren); folglich wird die Formel für Beobachtungen bis etwa 30° zu:

$$[\alpha]_D = - (42.65 + 0.047 p + 0.00007 p^2 - [t - 20] 0.02)^\circ.$$

Für 10-procentige Lösungen ist z. B. die spezifische Drehung bei 20° = - 43.13° und bei 30° = - 42.93°.

C. Ueber die gewichtsanalytische Bestimmung der Sorbose mit Fehling'scher Lösung.

Ueber das quantitative Verhältniss, in welchem Sorbose Fehling'sche Lösung reducirt, ist bis jetzt nichts bekannt gewesen. Wir haben deshalb das Verhalten der Sorbose beim Erhitzen mit überschüssiger Fehling'scher Lösung untersucht und ein Verfahren zur Bestimmung derselben nach Soxhlet-Allihn'scher Methode ausgearbeitet.

Folgende Lösungen haben wir angewandt:

- | | |
|---|--|
| a. | b. |
| 34.639 g Kupfervitriol zu 500 ccm gelöst. | 173 g Seignettesalz, 54.6 g Natriumhydroxyd zu 500 ccm gelöst. |

c. Sorboselösung.

Von unmittelbar vorher bei 55° getrockneter Sorbose wurden je 5 g zu 500 ccm gelöst, sodass die Lösung nahezu 1-procentig war.

Zu den Bestimmungen wurden 25 ccm der Lösung a, 25 ccm der Lösung b, 50 ccm Wasser in einem Bechergläse zum Kochen erhitzt und mit 25 ccm der betreffenden Sorboselösung, welche aus bestimmten Mengen der obigen Lösung c und dem an 25 ccm fehlenden Quantum Wasser gebildet wurden, versetzt; dann wurde wieder zum Sieden erhitzt und dies 3 Minuten unterhalten. Dann wurde durch ein Asbestrohr filtrirt, mit Wasser, Alkohol, Aether gewaschen, in Wasserstoffstrom reducirt u. s. w.

Die Asbeströhrchen waren vom Glasbläser Greiner in München nach Soxhlet'schem Muster mit eingedrücktem Siebplättchen aus fein durchloctem Platinblech versehen und mit einer möglichst dünnen Schicht Asbest von Hoefel in Kufstein beschickt.

Vor dem Gebrauch wurden die Asbeströhrchen mehrmals mit Fehling'scher Lösung und mit Salpetersäure ausgewaschen, dann zeigte sich das Gewicht derselben bei wiederholter Benutzung soweit

constant, dass die Verminderung des Gewichtes bei der Benutzung nie ein Milligramm überstieg. Diesen Fehler, welcher bei Anwendung der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmungsmethode mittels Asbest wohl immer auftritt, haben wir nicht berücksichtigt.

In der folgenden Tabelle finden sich die Resultate der Versuche:

Angewandt		Enthaltend Sorbosc	Erhalten an Kupfer		
1-procentige Sorbosc-Lösung c	Wasser		I	II	Mittel
ccm	ccm	mg	mg	mg	mg
2	23	20	81.6	81.8	81.7
5	20	50	77.2	76.8	77.0
10	15	100	152.2	153.0	152.6
15	10	150	224.4	224.5	224.45
20	5	200	295.3	295.2	295.25
25	—	250	362.3	362.0	362.1

Trägt man diese Zahlen als Abscissen und Ordinaten in ein Liniennetz ein, so erhält man eine fast gerade und nur sehr schwach gebogene Linie, und man kann das Verhältniss zwischen Milligramm Kupfer und Milligramm Sorbosc durch die Formel

$$A. \text{ Sorbosc} = \text{Kupfer} \times 0.649 + (\text{Kupfer} - 77)^2 \cdot 0.00018$$

(in welcher, wenn Kupfer weniger als 77 mg, also die in's Quadrat zu erhebende Grösse negativ ist, man dies Quadrat nicht positiv, sondern ebenfalls negativ rechnet und also die durch Multiplication mit 0.00018 erhaltene Grösse von dem Werthe $\text{Kupfer} \times 0.649$ abzieht) ausdrücken.

Eine andere Formel, welche etwas weniger übereinstimmende Werthe liefert, ist

$$B. \text{ Sorbosc} = \text{Kupfer} [0.649 + (\text{Kupfer} - 77) 0.00014].$$

Im Folgenden sind die oben angewandten und die nach den Formeln berechneten Sorboscemengen gegenüber gestellt¹⁾.

¹⁾ Einige andere Versuche gaben folgende Resultate:

Sorbosc	Kupfer		Mittel
	I.	II.	
0.1200	0.1816	0.1801	0.1808
0.2000	0.3003	0.2989	0.2996
0.2459	0.3663	0.3639	0.3651
Berechnet Sorbosc			
	nach Formel A	nach Formel B	
	0.1198	0.1176	
	0.2084	0.2041	
	0.2519	0.2517.	

Gewogenes Kupfer	Sorbitose		Nach Formel B berechnet
	Angewandt	Nach Formel A berechnet	
mg	mg	mg	mg
31.7	20	20.2	20.4
77.0	50	50.0	50.0
152.6	100	100.1	100.7
224.4	150	149.6	150.3
295.3	200	200.3	200.7
362.1	250	249.6	249.5

In der folgenden kleinen Tabelle findet man einige andere, mittels der obigen Formeln berechnete Mengen Sorbitose, welche dem daneben stehenden Kupfer entsprechen, und in Col. 4 die der Allihn'schen Tabelle für Glucose (Traubenzucker) entnommen entsprechenden Zahlen.

Kupfer	Sorbitose nach		Glucose
	Formel A	Formel B	
mg	mg	mg	mg
50	32.3	32.3	25.9
100	65.0	65.2	50.9
150	98.3	98.9	76.5
200	132.5	133.2	102.6
250	167.9	168.3	129.2
300	203.6	204.1	156.5

Man sieht, dass von der Sorbitose grössere Mengen als von der Glucose erforderlich sind, um gleiche Mengen Kupfer als Oxydul abzuseiden, und dass folglich die Sorbitose eine erheblich geringere Reduktionskraft besitzt als die Glucose.

Da die Zahlen der Colonne 2 und 3 sich zu denen der Colonne 4 wie 4:5 bis 5.2 verhalten, nimmt, während bekanntlich 1 Mol. Glucose ca. $2\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff beim Erhitzen mit Fehling'scher Lösung aufnimmt, 1 Mol. Sorbitose bei der gleichen Reaction nur ca. 2 Atome Sauerstoff auf.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

209. Rudolph Fittig: Ueber isomere Phenylparaconsäuren.

(Eingegangen am 30. April.)

In der ausführlichen Mittheilung unserer Versuche über die Umlagerung zweibasischer ungesättigter Säuren habe ich erwähnt¹⁾, dass die Phenylitaconsäure nur im directen Sonnenlicht durch Brom in die Phenylitaconsäure umgewandelt wird, dass sie im zerstreuten Tageslicht, sowohl in Aether-Chloroform-Lösung, wie besonders in wässriger Lösung aber genau so, wie die anderen untersuchten Itaconsäuren durch Brom in eine Bromlactonsäure verwandelt wird, welche verschieden von denen ist, welche die isomeren Itaconsäuren unter den gleichen Versuchsbedingungen liefern. Diese Phenylbromparaconsäure giebt beim Behandeln mit Natriumamalgam in alkalischer oder saurer haltener Lösung, wie ich auch bereits erwähnt habe, zwei Säuren, von denen die eine die gewöhnliche Phenylparaconsäure ist, während die andere in allen Eigenschaften durchaus verschieden davon ist. Diese letztere Säure hat Hr. Breslauer seitdem genauer studirt. Dabei hat sich herausgestellt, dass sie isomer mit der Phenylparaconsäure und wie diese eine einbasische Lactonsäure ist, denn sie liefert neutrale Salze, in denen sie einbasisch fungirt und giebt beim Kochen mit starken Basen die Salze der um H_2O reicheren zweibasischen Oxyssäure, aus denen durch Mineralsäuren die einbasische Lactonsäure regenerirt wird.

Die neue Säure, welche ich als *Isophenylparaconsäure* bezeichnen will, hat äusserlich nur wenig Aehnlichkeit mit der Phenylparaconsäure; sie krystallisirt immer in harten, durchsichtigen, gut ausgebildeten, wasserfreien Krystallen, welche in allen Lösungsmitteln erheblich schwerer löslich sind, als die Phenylparaconsäure. Ganz besonders deutlich zeigt sich diese Verschiedenheit im Verhalten gegen Aether, sodass mit diesem Lösungsmittel die beiden isomeren Säuren leicht von einander getrennt werden können. Der Schmelzpunkt der *Isophenylparaconsäure* liegt bei 168° , also beträchtlich höher, als der der Phenylparaconsäure.

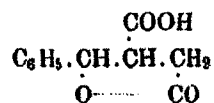
Die neue Säure wird in der nächsten Zeit nach verschiedenen Richtungen hin eingehend untersucht werden.

Wenn man nach der Ursache der Verschiedenheit dieser beiden Säuren fragt, so wird man zunächst an eine durch die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome der Phenylparaconsäure bewirkte Isomerie denken. Die gewöhnliche Phenylparaconsäure ist allerdings eine racemische Verbindung, und es ist Hrn. Dr. Kreuz vor Kurzem im hiesigen Laboratorium gelungen, sie mit Hilfe der Strychninsalze in die beiden optisch activen Modificationen zu zerlegen, aber diese

¹⁾ Ann. d. Chem. 805, 39, Note.

sind der inactiven Phenylparaconsäure sehr ähnlich und in gleicher Weise, wie diese, von der Isophenylparaconsäure verschieden.

Wenn die Isophenylparaconsäure, wie es sehr wahrscheinlich ist, sich auch in optisch active Modificationen spalten lässt, so würde die einfach constituirte Säure



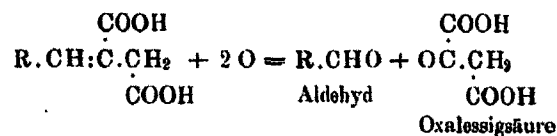
in sechs verschiedenen isomeren Modificationen existirten.

Diese Isomerieverhältnisse sind hier aber von besonderem Interesse, weil durch die Festlegung des Lactonringes in diesem Falle die durch die asymmetrischen Kohlenstoffatome bedingte Isomerie zugleich eine cis-trans-Isomerie sein würde. Ein solcher, allerdings weniger einfacher Fall ist übrigens schon einmal von Baeyer und Villiger¹⁾ beobachtet worden.

210. Rudolph Fittig: Bildung von Oxallessigsäure bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung.

(Eingegangen am 30. April.)

Die fortgesetzten Versuche über das Verhalten der isomeren, zweibasischen, ungesättigten Säuren bei der Oxydation²⁾, haben ergeben, dass die Itaconsäuren zum Theil in normaler Weise in die um ein Sauerstoffatom reicheren zweibasischen Oxylactonsäuren übergeführt werden, zum Theil aber sofort nach der allgemeinen Gleichung



gespalten werden. Arbeitet man in gewöhnlicher Weise, so erhält man statt der Oxallessigsäure weitere Oxydations- oder Spaltungs-Producte dieser Säure. So liefert die Dimethylitaconsäure (Tetraconsäure) z. B. nur Aceton, Oxalsäure und Essigsäure.

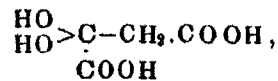
Als wir mit diesen Versuchen beschäftigt waren, erschien die sehr interessante Abhandlung von Fenton und Jones³⁾, in welcher der Nachweis geliefert wurde, dass die freie Oxallessigsäure, welche

¹⁾ Diese Berichte 30, 1958.

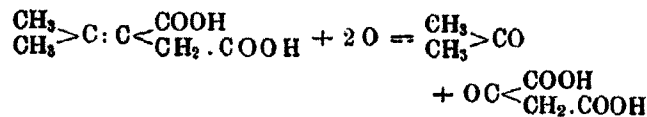
²⁾ Ann. d. Chem. 304, 143 und 305, 41 und 52.

³⁾ Journ. Chem. Soc., Jan. 1900, 77.

diese Chemiker aus der Aepfelsäure mit Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Eisenoxydsalz erhielten, eine unerwartet beständige und leicht zu isolirende Säure ist. In Folge dessen veranlasste ich Hrn. Schwärtzlin, die Oxydation der Teraconsäure nochmals unter Beobachtung der erforderlichen Vorsichtsmaassregeln zu wiederholen. Die Oxydation wurde wie früher in schwach alkalischer Lösung bei 0° ausgeführt, die kalt gehaltene Flüssigkeit dann rasch von dem Manganiederschlag abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser nahm nur die unangegriffene Teraconsäure auf. Wie bei den Versuchen von Fenton und Jones ging die Oxalessigsäure, welche in einer in Aether unlöslichen Form, vielleicht als



sich in der Lösung befindet, nicht in den ätherischen Auszug über. Nachdem wir aber, den Angaben der genannten Chemiker folgend, die mit Aether extrahirte Flüssigkeit mit etwa $\frac{1}{10}$ ihres Volumens concentrirter Schwefelsäure unter Vermeidung von Temperaturerhöhung gemischt hatten, liess sich mit Aether eine sehr ansehnliche Menge von Oxalessigsäure ausschütteln, welche nach dem theilweisen Abdestilliren des Aethers sofort ganz rein in schönen Krystallen erhalten wurde. Andere Producte als Aceton und Oxalessigsäure waren unter diesen Versuchsbedingungen nicht entstanden, die Teraconsäure war glatt nach der Gleichung:



oxydirt worden.

Die Beobachtungen von Fenton und Jones über die Oxalessigsäure sind sehr exact. Wir können alle ihre Angaben über die Eigenschaften der Säure, ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin etc. vollkommen bestätigen.

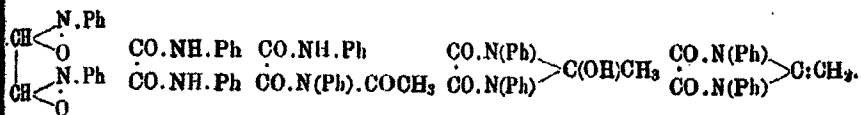
Durch diese Versuche — und darauf lege ich einigen Werth — ist der Nachweis geliefert, dass es zur Bildung der Oxalessigsäure nicht des besonderen, von Fenton angewandten Oxydationsmittels bedarf. Man wird zweifellos auch mit übermangansaurem Kalium die Aepfelsäure zu Oxalessigsäure oxydiren können.

211. H. v. Pechmann und Otto Ansel: Ueber Oxyäthylidenoxanilid.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 28. April.)

In unserer letzten Mittheilung über Vinylidenoxanilid¹⁾ haben wir angegeben, dass die Bildung dieses Körpers aus Glyoxim-*N*-phenyläther und Essigsäureanhydrid wahrscheinlich folgende Stadien durchläuft²⁾:

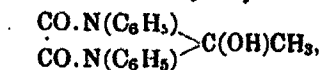


Darnach erfährt der Glyoximäther zunächst Umlagerung in Oxanilid, dieses wird durch Eintritt eines Acetyls in das noch unbekannte Acetoxanilid verwandelt, welches unter Ringbildung in das gleichfalls noch nicht dargestellte Oxyäthylidenoxanilid umgelagert wird, das endlich unter Wasserverlust in Vinylidenoxanilid übergeht.

Die geschilderte Reactionsfolge spielt sich bis zum Vinylidenoxanilid ab, wenn der Glyoximäther mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erwärmt oder Oxanilid mit diesen Reagentien längere Zeit gekocht wird. Früher wurde schon mitgetheilt³⁾, dass der Process bei der Bildung von Oxanilid unterbrochen werden kann, wenn der Glyoximäther mit Essigsäureanhydrid, welches mit Eisessig verdünnt ist, erhitzt wird. Neuerdings wurde beobachtet, dass man die Reaction auch an einer anderen Stelle aufhalten kann, und eine Verbindung von der Zusammensetzung der beiden, noch unbekanntem, erwähnten Zwischenproducte erhält, wenn man Glyoxim-*N*-phenyläther unter besonderen Vorsichtsmaassregeln, bei nicht zu hoher Temperatur und ohne Acetat mit Essigsäureanhydrid behandelt.

Aus Oxanilid konnte diese Verbindung nicht dargestellt werden.

Das Verhalten des neuen Körpers ergibt unzweideutig, dass er nicht als Acetoxanilid, $\text{CO. N. C}_6\text{H}_5$, sondern als das durch Umlagerung daraus entstandene Oxyäthylidenoxanilid,



aufzufassen ist. Er besitzt folgende Eigenschaften:

¹⁾ Diese Berichte 33, 613.

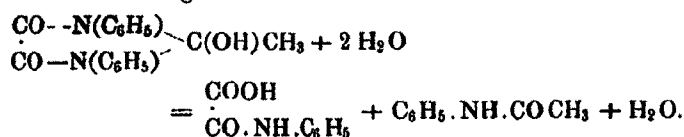
²⁾ Ph = C₆H₅.

³⁾ Diese Berichte 30, 2878.

1. Die gelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure erleidet auf Zusatz einiger Körnchen festen Kaliumdichromats keine Veränderung. Daraus folgt, dass Acetyloxanilid nicht vorliegt, weil dieses dabei die Tafel'sche Farbenreaction zeigen müsste¹⁾.

2. Die Verbindung ist in verdünnten Alkalien löslich und wird, wenn man nicht zu lange wartet, durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Diese Eigenschaft ist mit der Acetoxanilidformel nicht vereinbar, wohl aber mit der Oxyäthylidenoxanilidformel, nach welcher die Verbindung auch als Essigsäure aufgefasst werden kann, deren Ketonsauerstoffatom durch zwei Amidogruppen ersetzt ist, welche symmetrisch durch zwei Phenyle und ein Oxalyl substituiert sind.

Die alkalische Lösung trübt sich bei längerem Stehen oder sogleich beim Erwärmen in Folge der Abscheidung von Acetanilid. Das Filtrat enthält oxanilsaures Salz, sodass Spaltung erfolgt ist nach der Gleichung:

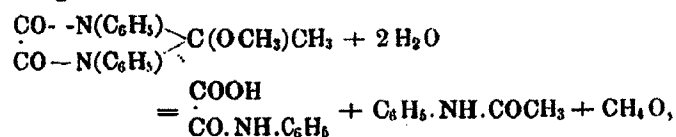


Eine der Amidinspaltung des Vinylidenoxanilids²⁾ analoge Reaction wurde dabei nicht beobachtet.

3. Gegen Diazomethan verhält sich die Verbindung ebenfalls wie eine Säure, indem sie methyliert wird, und zwar tritt die Methylgruppe an ein Sauerstoffatom:



Die Richtigkeit dieser Auffassung folgt aus der Spaltung des Methyläthers durch alkoholisches Kali. Diese erfolgt nach der Gleichung:

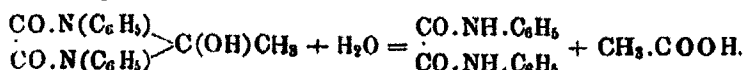


also in demselben Sinn wie bei der Hydroxylverbindung — nur viel langsamer, und erst nach mehrstündigem Kochen, wodurch das gebildete Acetanilid gleichzeitig weiter verseift wird.

¹⁾ Es möge hier erwähnt werden, dass die Reaction, welche durch die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.CO}$ hervorgerufen wird, ausbleibt, wenn an die Stelle des an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms z. B. Acetyl getreten ist. So giebt reines Diacetanilid die Tafel'sche Reaction nicht.

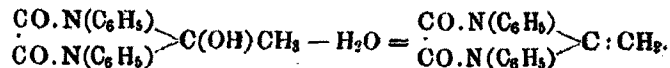
²⁾ Diese Berichte 33, 614.

4. Durch Säuren wird Oxyäthylidenoxanilid in demselben Sinn zerlegt wie Vinylidenoxanilid, indem als Spaltproducte Oxanilid und Essigsäure auftreten:



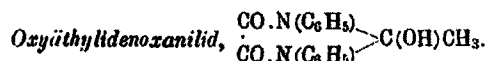
Der Methyläther liefert beim Erwärmen mit Salzsäure ebenfalls Oxanilid, wodurch er wiederum als *O*-Aether charakterisirt wird.

5. Wird Oxyäthylidenoxanilid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht, so geht es unter Wasserverlust in Vinylidenoxanilid über:



Die Homologen des Oxyäthylidenoxanilids entstehen, wenn man statt Essigsäureanhydrid dessen Homologe auf Glyoxim-*N*-phenyläther einwirken lässt. Auf diesem Wege haben wir Oxypropylidenoxanilid mittels Propionsäureanhydrids dargestellt, welches in jeder Beziehung dem Essigsäurederivat entspricht.

Experimentelles.



Je 3 g Glyoxim-*N*-phenyläther (einmal aus Alkohol umkrystallisirt) werden in einem Kölbchen mit 15 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Drahtnetz über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt, worauf man die Flamme sofort entfernt und zur Mässigung der Reaction, weil sonst Oxanilid entsteht, aus einem Tropftrichter portionenweise 8–10 ccm Essigsäureanhydrid zufließen lässt und daraufachtet, dass die Reaction nie vollständig aufhört. Nach ca. 3 Minuten kühlt man die braune Lösung ab, versetzt mit 20–25 ccm Wasser und ebensoviel Alkohol, kocht auf, fügt Wasser bis zur Trübung hinzu und saugt nach einiger Zeit den entstandenen Niederschlag ab. Dieser wird mit verdünnter Natronlauge digerirt, das ungelöst bleibende Oxanilid abfiltrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Zur Reinigung wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Weisse, glänzende Blättchen, Schmp. 174°. Ausbeute 2.5–3 g.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 68.1, H 5.0, N 9.9.

Gef. » 68.3, » 5.1, » 10.0.

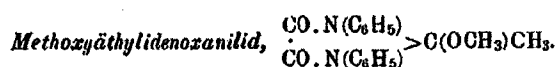
Leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol und Aether. Unlöslich in Wasser. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb und wird durch Kaliumbichromat

nicht verändert. Unlöslich in Soda, löslich in verdünnten Alkalien. Diese Lösung giebt bei Abwesenheit von überschüssigem Alkali mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag. Gegen Permanganat ist die alkalische Lösung relativ beständig.

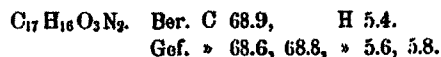
Erwärmt man die Verbindung in alkalischer Lösung kurze Zeit, so entsteht ein Niederschlag, welcher durch Schmelzpunkt und Eigenschaften als Acetanilid identificirt wurde. Aus dem angesäuerten Filtrat extrahirt Aether Oxanilsäure, Schmp. 151°. Diese Spaltung findet partiell auch schon beim Stehen der alkalischen Lösung in der Kälte statt.

Uebergiesst man die Verbindung mit Alkohol und erwärmt mit etwas concentrirter Salzsäure, so entsteht ein Niederschlag von Oxanilid, Schmp. 247°.

0.5 g der Verbindung wurden in Essigsäureanhydrid gelöst und nach Zusatz von etwas entwässertem Natriumacetat 2–3 Minuten gekocht. Auf Zusatz von Wasser und etwas Alkohol fielen 0.5 g Vinylidenoxanilid aus.



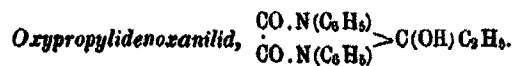
Fein gepulvertes Oxyäthylidenoxanilid wird bei 0–5° allmählich in die äquimolekulare Menge concentrirtes, ätherisches Diazomethan eingetragen. Lässt man über Nacht stehen, so hat sich am nächsten Morgen der Methyläther in weissen Nadeln abgeschieden. Krystallisirt aus viel heissem Alkohol in weissen, weichen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 223–224°.



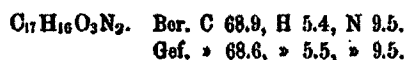
Schwer löslich selbst in heissem Alkohol. Unlöslich in verdünnten Alkalien. Giebt die Tafel'sche Reaction nicht.

Gegen Alkalien, in welchen er unlöslich ist, ist der Methyläther viel beständiger als die Hydroxylverbindung. 1 g Methyläther wurde in alkoholischer Lösung mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Kali gekocht, wobei sich allmählich ein gallertartiges Alkalisalz abschied. Nach zweistündigem Kochen zeigte die Flüssigkeit noch alkalische Reaction, und auf Zusatz von Wasser fiel unveränderter Methyläther aus. Das Filtrat gab an Aether Anilin ab, nach dem Ansäuern extrahirte Aether Oxanilsäure, Schmp. 151°.

0.5 g Methyläther wurden mit 5 ccm Alkohol und 1 ccm concentrirter Salzsäure 10 Minuten gekocht. Dabei verwandeln sich die Nadeln des Methyläthers allmählich in Blättchen, welche bei 247° schmelzen und alle Eigenschaften des Oxanilids besitzen.



Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man wie beim Oxyäthylidenoxanilid. Je 3 g Glyoxim-*N*-phenyläther werden mit 12–15 ccm Propionsäureanhydrid über freier Flamme zum beginnenden Sieden erhitzt und nach Entfernung der Flamme in Portionen mit 8–10 g Propionsäureanhydrid versetzt in dem Maasse, dass eben noch eine sichtbare Reaction stattfindet. Nach 2–3 Minuten ist die Umsetzung vollendet. Man fügt 30–40 ccm Wasser und 20–25 ccm Alkohol zu und kocht, bis eine annähernd homogene Lösung entstanden ist. Dann lässt man erkalten und versetzt mit Wasser, bis die dadurch hervorgerufene Trübung nicht mehr zunimmt. Am nächsten Tag ist die Flüssigkeit von weissen, weichen Nadeln durchsetzt, welche abgesaugt, auf Thon gestrichen, hierauf mit Aether und Ligroin angerührt und wieder abgesaugt werden. Zur Reinigung löst man in wenig heissem Chloroform und versetzt mit Ligroin, worauf die Verbindung in farblosen Prismen ausfällt. Diese lassen sich leicht auch aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Schmp. 160°.



Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aether. Unlöslich in Wasser. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb und wird durch Dichromat nicht verändert.

Löslich in Alkalien. Beim Erwärmen dieser Lösung entsteht Propionanilid, Schmp. 105°, aus dem Filtrat scheiden verdünnte Säuren Oxanilsäure, Schmp. 151°, ab.

Beim Erwärmen mit Alkohol und etwas rauchender Salzsäure entsteht ein Niederschlag von Oxanilid, Schmp. 247°.

Beim Kochen mit Propionsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumpropionat entsteht Methylvinylidenoxanilid, Schmp. 274–275°).

¹⁾ Diese Berichte 33, 620.

212. K. Auwers: Ueber die Constitution der Oxyazokörper.
(Eingegangen am 14. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Die alte Streitfrage, welche Structur den Oxyazoverbindungen zukomme, ist vor einiger Zeit von Hantzsch¹⁾ unter einem neuen Gesichtspunkt erörtert worden. Auf Grund gemeinsam mit R. C. Farmer²⁾ angestellter Versuche über das elektrochemische Verhalten von Oxyazokörpern und ihren Salzen, kommt Hantzsch zu dem Schluss, dass diese Substanzen zu den »Pseudosäuren« gehören: alle sogenannten Oxyazokörper der Ortho- und der Para-Reihe sollen nach seiner Ansicht in freiem Zustand thatsächlich Chinonhydrazone, die aus ihnen ableitbaren Salze aber echte Oxyazobenzolsalze sein.

Im Gegensatz zu dieser Auffassung hatten vor einigen Jahren K. Orton und ich³⁾ aus den Ergebnissen einer kryoskopischen Untersuchung der Oxyazokörper gefolgert, dass nur die Orthoderivate als Chinonhydrazone, die Paraverbindungen dagegen als Phenole zu betrachten seien.

Aus Anlass der Hantzsch'schen Arbeit habe ich diese Untersuchung wieder aufgenommen und nach einigen Richtungen vervollständigt, zumal inzwischen weitere Beziehungen zwischen der Constitution chemischer Verbindungen und ihrem kryoskopischen Verhalten erkannt worden sind, und daher die Schlüsse, die auf diesem Gebiete möglich sind, an Sicherheit und Beweiskraft gewonnen haben.

In der angeführten Arbeit von Orton und mir ist an einer grossen Zahl von Beispielen gezeigt worden, dass Paraoxyazoverbindungen in Naphtalin regelmässig kryoskopisch abnorm sind, also das Verhalten parasubstituierter Phenole aufweisen, während einige zum Vergleich untersuchte Phenylhydrazone völlig oder annähernd normal waren. Daraus musste zu jener Zeit gefolgert werden, dass diese Azokörper dem Schema $C_6H_5.N:N.C_6H_4.OH$ entsprechen, denn damals konnten mit verschwindenden Ausnahmen sämtliche Fälle kryoskopischer Anomalie von der Art, wie sie bei Alkoholen, Phenolen, Säuren u. s. w. auftritt, auf die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Molekül der betreffenden Substanzen zurückgeführt werden, während andere anomalisirende Substituenten nicht mit Sicherheit bekannt waren.

Inzwischen ist jedoch durch Untersuchungen über das kryoskopische Verhalten von Säureamiden und verwandten Körpern, die ich gemeinsam mit Pelzer⁴⁾ und Dohrn⁵⁾ ausgeführt habe, festgestellt

¹⁾ Diese Berichte 32, 590.

²⁾ Diese Berichte 32, 3089.

³⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 21, 355.

⁴⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 23, 449.

⁵⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 30, 529.

worden, dass auch eine saure Imidogruppe kryoskopische Anomalie verursachen kann. Es erschien darnach nicht ausgeschlossen, dass unter Umständen auch Phenylhydrazone kryoskopisch abnorm sein können, wenn nämlich die mit der Gruppe :N.NH. verbundenen Reste genügend sauer sind. Dann aber würde das kryoskopische Verhalten der Paraoxyazokörper das Schema $C_6H_5.NH.N:C_6H_4:O$ nicht ausschliessen.

Um diese Frage zu entscheiden, hat Hr. G. Mann auf meine Veranlassung eine Anzahl Phenylhydrazone in *p*-Dibrombenzol kryoskopisch untersucht. Diese Substanz wurde als Lösungsmittel gewählt, weil sie, wie ich vor Kurzem¹⁾ zeigte, zu den am stärksten anomalisierenden Lösungsmitteln gehört, somit auch die Auffindung schwacher kryoskopischer Anomalien gestattet, die in dem früher benutzten Naphtalin verborgen bleiben konnten.

Die Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt und in der zugehörigen Figur graphisch wiedergegeben. Die Einrichtung der Tabelle und die Construction der Curven ist dieselbe wie in der zuletzt erwähnten Arbeit.

Tabelle I.

Phenylhydrazone.

Lösungsmittel	Substanz	Beobachtete Erniedrigung	Mol. Substanz auf 1 g-Mol. Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gewicht in Procenten
μ	κ				
1. Benzophenonphenylhydrazon, $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C : N . NH C_6H_5 = C_{19}H_{16}N_2 = 272.$					
20.0	0.1784	0.407	0.77	272	- 0.1
20.0	0.3832	0.864	1.66	275	+ 1.1
20.0	0.6654	1.495	2.89	276	+ 1.4
20.0	1.2214	2.714	5.30	279	+ 2.6
2. Benzilmonophenylhydrazon, $\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.C \end{matrix} : N . NH C_6H_5 = C_{20}H_{16}ON_2 = 300.$					
20.0	0.1215	0.238	0.48	316	+ 5.3
20.0	0.3475	0.688	1.37	313	+ 4.3
20.0	0.5885	1.154	2.32	316	+ 5.3
20.0	1.1585	2.270	4.56	316	+ 5.3
3. Benzylidenphenylhydrazin, $\langle \quad \rangle . CH : N . NH . \langle \quad \rangle = C_{13}H_{12}N_2 = 196.$					
20.0	0.1026	0.320	0.62	199	+ 1.4
20.0	0.2110	0.650	1.27	201	+ 2.7
20.0	0.3624	1.100	2.18	204	+ 4.2
20.0	0.7686	2.220	4.68	215	+ 9.5

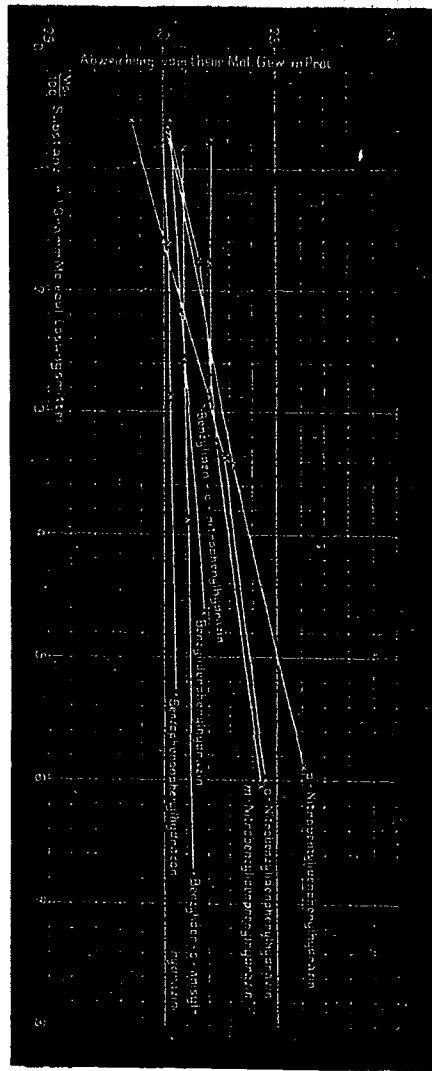
¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 30, 300.

Lösungs- mittel κ	Substanz κ	Beobachtete Erniedrigung	Mol 100 Substanz auf 1 g-Mol. Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gewicht in Procenten
4. <i>o</i> -Nitrobenzylidenphenylhydrazin,					
$\langle \text{NO}_2 \rangle \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \langle \rangle = \text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 = 241.$					
20.0	0.1242	0.848	0.61	225	- 6.8
20.0	0.8283	0.839	1.61	243	+ 0.7
20.0	0.6498	1.467	3.18	275	+ 14.0
20.0	1.2280	2.570	5.99	295	+ 22.5
5. <i>m</i> -Nitrobenzylidenphenylhydrazin,					
$\langle \text{NO}_2 \rangle \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \langle \rangle = \text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 = 241.$					
20.0	0.1288	0.326	0.63	244	+ 1.3
20.0	0.3618	0.859	1.77	261	+ 8.2
20.0	0.6621	1.500	3.24	274	+ 13.6
20.0	1.2352	2.602	6.05	294	+ 22.1
20.0	0.1216	0.317	0.59	238	- 2.1
20.0	0.2928	0.710	1.42	256	+ 5.2
20.0	0.4610	1.160	2.34	267	+ 5.8
20.0	0.9366	2.000	4.55	290	+ 19.5
6. <i>p</i> -Nitrobenzylidenphenylhydrazin,					
$\text{NO}_2 \langle \rangle \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \langle \rangle = \text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 = 241.$					
20.0	0.1388	0.340	0.66	244	+ 1.3
20.0	0.3594	0.783	1.76	265	+ 18.1 ¹⁾
20.0	0.6992	1.550	3.42	280	+ 16.1
20.0	1.2042	2.370	5.90	315	+ 30.7
7. Benzyliden- <i>o</i> -nitrophenylhydrazin,					
$\langle \rangle \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \langle \text{NO}_2 \rangle = \text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 = 241.$					
20.0	0.1542	0.357	0.76	268	+ 11.2
20.0	0.3644	0.847	1.78	267	+ 10.3
20.0	0.5884	1.377	2.88	265	+ 10.4
8. Benzyliden- <i>o</i> -anisylhydrazin,					
$\langle \rangle \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \langle \text{OCH}_3 \rangle = \text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}_2 = 226.$					
20.0	0.1589	0.416	0.83	237	+ 4.8
20.0	0.4919	1.290	2.57	236	+ 4.6
20.0	0.7452	1.936	3.89	239	+ 5.6
20.0	1.2970	3.389	6.77	241	+ 6.6

¹⁾ Bei der Construction der Curve als fehlerhaft nicht berücksichtigt.

Tabelle und Figur lassen erkennen, dass in der That Phenylhydrazone kryoskopisch abnorm sein können, denn die Derivate der drei Nitrobenzaldehyde haben sämtlich ziemlich stark ansteigende

Fig. 1.
Phenylhydrazone.

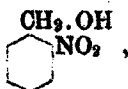


Curven geliefert. Die Curve des Benzylidenphenylhydrazins steigt nur schwach an; die übrigen untersuchten Hydrazone haben sich als kryoskopisch normal erwiesen.

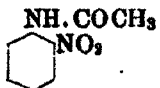
Auf den ersten Blick könnte es erscheinen, als ob hiermit eine Entscheidung zwischen den beiden Symbolen $C_6H_5.N:N.C_6H_4.OH$ und $C_6H_5.NH:N:C_6H_4:O$ auf kryoskopischem Wege ausgeschlossen wäre. Dies trifft jedoch nicht zu; vielmehr ermöglicht gerade die Feststellung, dass auch bei Hydrazoneen kryoskopische Anomalie vorkommt, eine viel bessere Beweisführung.

Durch zahlreiche Beobachtungen ist nämlich festgestellt worden, dass die kryoskopische Anomalie einer Substanz, mag sie nun auf der Anwesenheit eines Hydroxyle oder einer Imidogruppe beruhen, im Allgemeinen zunimmt, wenn ein negativer Substituent wie NO_2 , CHO , OCH_3 u. s. w. in das Molekül eingeführt, der saure Charakter der Verbindung also verstärkt wird. Erfolgt der Eintritt des negativen Substituenten jedoch in Orthostellung zur Hydroxyl- oder Imido-Gruppe, dann, aber auch nur dann, wird die Anomalie nicht verstärkt, sondern stark geschwächt oder gänzlich aufgehoben.

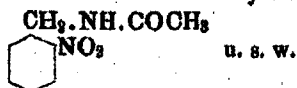
Beispielsweise sind *m*- und *p*-Nitrophenol kryoskopisch stärker abnorm als Phenol, während *o*-Nitrophenol normal ist. Dagegen ist der *o*-Nitrobenzylalkohol,



ungefähr ebenso abnorm wie die Stammsubstanz oder das Paranitroderivat, da in ihm die Nitrogruppe nicht unmittelbar benachbart dem Hydroxyl ist. Analog verschwindet die Anomalie des Acetanilids im *o*-Nitroacetanilid,

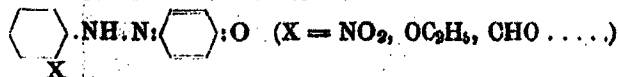


während sie erhalten bleibt im *o*-Nitrobenzylacetamid,

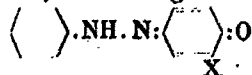


Wendet man diese Erfahrungen auf den vorliegenden Fall an, so ergibt sich Folgendes:

Sind die Paraoxyazokörper in Wirklichkeit Chinonphenylhydrazone, so müssen Derivate von der Form

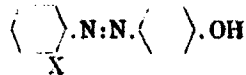


kryoskopisch normal sein, Verbindungen von dem Typus

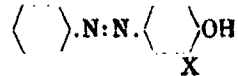


dagegen ebenso stark oder noch stärker abnorm als die Stammsubstanz.

Sind dagegen die Paraoxyazoverbindungen Phenole, so müssen umgekehrt die Körper von dem Schema



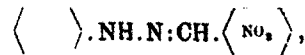
stark abnorm, die isomeren Substanzen



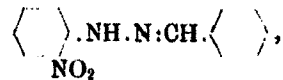
aber schwach abnorm oder ganz normal sein.

Dass diese Folgerung für echte Phenylhydrazone zutrifft, zeigen die oben mitgetheilten Bestimmungen an substituirten Benzylidenphenylhydrazinen, denn die schwache Anomalie der Stammsubstanz wird wesentlich verstärkt durch den Eintritt einer Nitrogruppe an einer beliebigen Stelle des Aldehydrestes; sie verschwindet dagegen gänzlich, wenn ein negativer Substituent in Orthostellung zur Imidogruppe tritt.

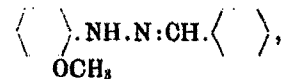
Die drei Nitrobenzylidenphenylhydrazine,



sind kryoskopisch abnorm, das Benzyliden-*o*-nitrophenylhydrazin,

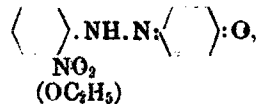


und das Benzyliden-*o*-anisylphenylhydrazin,



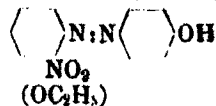
dagegen normal.

Dagegen widersprechen die kryoskopischen Beobachtungen, die früher und neuerdings bei den Paraoxyazokörpern gemacht worden sind, durchaus der Annahme, dass diese Substanzen Hydrazone sind. Schon früher wurde hervorgehoben, dass Verbindungen wie *o*-Nitrobenzolazophenol, *o*-Aethoxybenzolazophenol u. s. w. in Naphtalin besonders stark abnorm sind. Hr. Mann hat diese Substanzen erneut in *p*-Dibrombenzol untersucht und die früheren Beobachtungen bestätigt (vergl. Tabelle II und Fig. 2). Entsprechen diese Verbindungen dem Schema



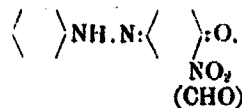
so sollten sie normal sein, zum mindesten erheblich schwächer

abnorm als die Stammsubstanz. Dass das Gegenteil der Fall ist, beweist, dass die Körper Phenole von der Formel

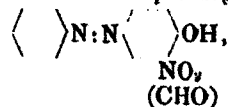


sind.

Umgekehrt haben sich zwei früher noch nicht untersuchte Paraoxyazokörper, das Benzolazo-*o*-nitrophenol und der Benzolazosalicylaldehyd, in *p*-Dibrombenzol als normal erwiesen. Giebt man diesen Verbindungen die Hydrazonformel



so ist ihr kryoskopisches Verhalten vollkommen unverständlich, denn diese Formel lässt eine stärkere Anomalie als die der Stammsubstanz erwarten. Fasst man die beiden Körper dagegen als Phenole,



auf, so entspricht ihr Verhalten der allgemeinen Regel, dass stark negative Substituenten in Orthostellung zum Phenolhydroxyl die kryoskopische Anomalie der Phenole sehr abschwächen oder vernichten.

Tabelle II und Figur 2 geben eine Uebersicht über die Versuche, die Hr. Mann mit diesen Oxyazokörpern ausgeführt hat.

Tabelle II.
Oxyazokörper.

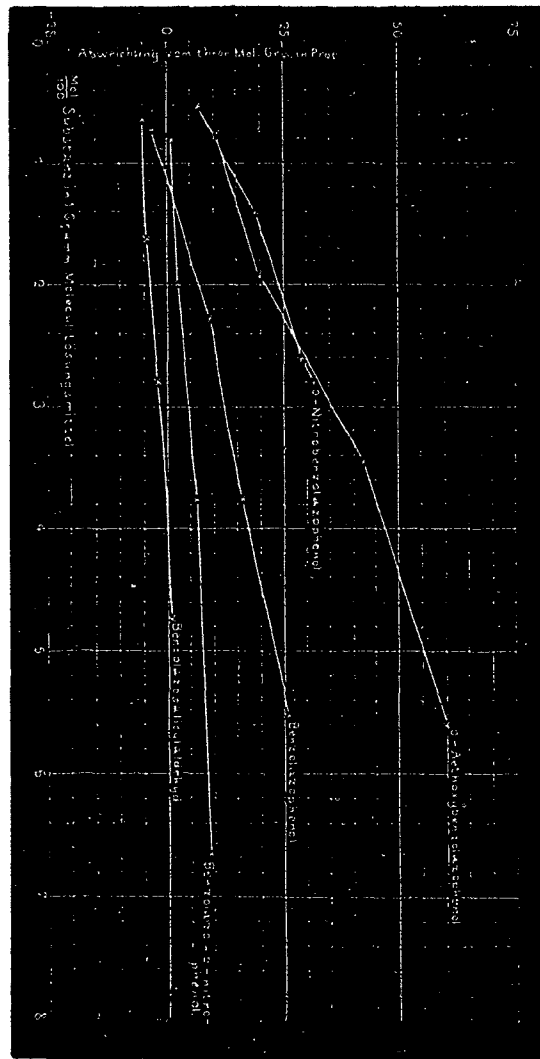
Lösungsmittel	Substanz	Beobachtete Erniedrigung	Mol. Substanz auf 1 g. Mol. Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gewicht in Procenten
g	g				
1. Benzolazophenol, $\langle \rangle \text{N:N} \langle \rangle \text{OH} = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O N}_2 = 198$.					
20.0	0.1192	0.385	0.71	192	- 3.1
20.0	0.3800	1.088	2.27	217	+ 9.3
20.0	0.6286	1.695	3.75	280	+ 16.1
20.0	0.9250	2.295	5.51	250	+ 26.2
2. <i>o</i> -Nitrobenzolazophenol, $\langle \rangle \text{N:N} \langle \rangle \text{OH} = \text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2 = 243$.					
20.0	0.1120	0.267	0.54	260	+ 7.0
20.0	0.2862	0.614	1.39	289	+ 19.0
20.0	0.5859	1.054	2.59	314	+ 29.2
20.0	0.5785	1.117	2.81	321	+ 32.2

Lösungs- mittel	Substanz	Beobachtete Erniedrigung	$\frac{M_0}{100}$ Substanz auf 1 g-Mol. Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gewicht in Procenten
3. <i>o</i> -Aethoxybenzylazophenol, $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{OH} = \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 = 242.$ OC_2H_5					
20.0	0.1558	0.359	0.76	269	+ 11.2
20.0	0.3912	0.836	1.91	290	+ 19.9
20.0	0.7026	1.268	3.48	345	+ 42.5
20.0	1.1495	1.893	5.61	389	+ 60.6
4. Benzylazosalicylaldehyd, $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{OH} = \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = 226.$ CHO					
20.0	0.1245	0.359	0.65	215	- 4.9
20.0	0.3104	0.887	1.62	217	- 4.0
20.0	0.5371	1.500	2.81	222	- 1.8
20.0	0.9075	2.468	4.74	228	+ 1.1
20.0	0.0680	0.198	0.86	218	- 3.3
20.0	0.2849	0.773	1.49	229	+ 1.1
20.0	0.5217	1.397	2.72	232	+ 2.4
20.0	1.0508	2.690	5.49	242	+ 7.2
5. Benzylazo- <i>o</i> -nitrophenol, $\langle \text{C}_6\text{H}_3 \rangle \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_3 \rangle \text{OH} = \text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2 = 243.$ NO_2					
20.0	0.1104	0.224	0.44	240	- 1.4
20.0	0.3209	0.784	1.56	254	+ 4.4
20.0	0.6163	1.504	2.99	254	+ 4.6
20.0	1.2053	2.817	5.85	265	+ 9.1
20.0	0.3958	0.957	1.92	256	+ 5.5
20.0	0.7484	1.753	3.61	263	+ 8.2
20.0	1.3978	3.280	6.79	268	+ 10.5
20.0	0.4089	1.054	1.99	241	- 1.0
20.0	0.7589	1.846	3.66	253	+ 4.2
20.0	1.2047	2.810	5.85	266	+ 9.3
20.0	0.1658	0.420	0.81	245	+ 0.7
20.0	0.4122	1.025	2.00	249	+ 2.6
20.0	0.7786	1.875	3.78	257	+ 5.9
20.0	1.3680	3.190	6.64	266	+ 9.4

Die mitgetheilten kryoskopischen Bestimmungen sprechen somit mit vollster Bestimmtheit dafür, dass Paraoxyazoverbindungen Phenole und nicht Chinonhydrazone sind. Allerdings sind die bisher auf kryoskopischem Gebiete erkannten Gesetzmässigkeiten zur Zeit noch rein empirischer Natur, da man die Ursache, auf der diese Gesetzmässigkeiten in letzter Linie beruhen, noch nicht kennt. Aber

gerade die hier in Frage kommenden Regelmässigkeiten sind durch so-
 zahlreiche Beobachtungen an den verschiedensten Körpern immer
 von Neuem bestätigt worden und stehen unter einander in einem so-

Fig. 2.
 Oxyazokörper.



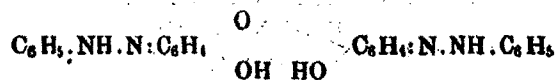
klaren, gesetzmässigen Zusammenhang, dass an ihrer allgemeinen
 Gültigkeit nicht wohl zu zweifeln ist und den aus ihnen gezogenen
 Schlüssen meines Erachtens ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit
 zukommt.

Die Ergebnisse der beiden, von Hantzsch und mir angewandten physikalisch-chemischen Methoden, stehen also in einem vorläufig unlöslichen Widerspruch zu einander.

Indessen scheinen mir auch die rein chemischen Thatsachen überwiegend zu Gunsten der Phenolformel für die Paraoxyazoverbindungen zu sprechen.

Wenn Hantzsch gegen die Phenolnatur dieser Körper den Umstand anführt, dass sie auf Lakmuspapier nicht reagiren, so ist dazu zu bemerken, dass auch unzweifelhaft echte Phenole, wie z. B. das Thymol, gegen Lakmus indifferent sind.

Grossen Werth legt Hantzsch auf die Existenz von Hydraten gewisser Paraoxyazokörper, denen er die Formel $C_6H_5.NH.N:C_6H_4$ $\begin{matrix} OH \\ < \\ OH \end{matrix}$ ertheilt. Dann wären aber die viel häufigeren Hydrate von Oxyazokörpern, die nur $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten, als Verbindungen von dem Schema:

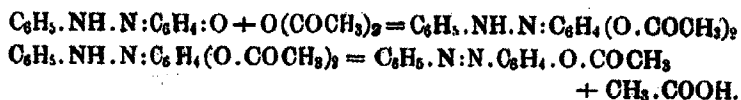


aufzufassen, da kein Grund vorliegt, von den beiden Arten Hydraten, die unter den gleichen Bedingungen entstehen, die einen als chemische Verbindungen, die anderen als sogenannte molekulare Additionsproducte anzusehen. Die Frage nach der Constitution dieser wasserärmeren Hydrate liesse sich voraussichtlich durch kryoskopische Versuche, wie sie Hantzsch bei den wasserreicheren Verbindungen angestellt hat, entscheiden. Erst wenn der Nachweis erbracht ist, dass den Hydraten mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser thatsächlich obige Constitution zukommt, könnte meines Erachtens die Existenz der verschiedenen Hydrate im Sinne von Hantzsch als Argument zu Gunsten der Hydrazonformel verwerthet werden.

Die Thatsache, dass die Paraoxyazokörper leichter Salze bilden als die Orthoverbindungen, wird durch die Hantzsch'sche Annahme, dass Orthochinonhydrazone stabilere Pseudosäuren sind als Parachinonhydrazone, nur umschrieben, aber nicht erklärt. Fasst man dagegen die Paraverbindungen als Phenole, die Orthoderivate als Chinonhydrazone auf, so ergibt sich ihr ungleiches Verhalten direct aus ihrer verschiedenen Constitution.

Essigsäureanhydrid führt nach Hantzsch auch in kalter benzolischer Lösung Oxyazobenzol in die Acetylverbindung von der Formel $C_6H_5.N:N.C_6H_4.OC_2H_3O$ über. Um diese Reaction mit Hilfe der Chinonhydrazonformel zu erklären, muss Hantzsch annehmen, dass sich zunächst ein Molekül Essigsäureanhydrid

anlagert und darauf Essigsäure abgespalten wird, im Sinne folgender Gleichungen:

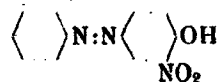


Eine derartige Anlagerung unter den angegebenen Verhältnissen ist jedoch wenig wahrscheinlich; zu erwarten wäre vielmehr Acetylierung der Imidogruppe, also Bildung der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$, deren Existenzfähigkeit nach den Versuchen von Mc. Pherson¹⁾ nicht zu bezweifeln ist. Die Entstehung des isomeren Phenolderivates ergibt sich ungezwungen nur, wenn auch die Stammsubstanz ein Phenol ist.

Dasselbe folgt aus den bekannten Versuchen von H. Goldschmidt und Rosell²⁾ über die Einwirkung von Phenylcyanat auf Oxyazokörper. Aus den Paraverbindungen entstehen Urethane von dem allgemeinen Typus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, nicht Harnstoffe von dem Schema

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

Im Widerspruch mit der Phenolformel des Oxyazobenzols schien dagegen sein Verhalten bei der Nitrierung zu stehen. Als Phenol sollte es in der Phenolhälfte seines Moleküls leichter substituierbar sein als in der anderen; als erstes Product der Nitrierung wäre somit ein Körper von der Formel

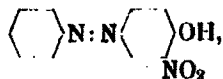


zu erwarten.

Thatsächlich erhielt jedoch Noeltig³⁾ bei der Nitrierung des Oxyazobenzols in schwefelsaurer Lösung die Verbindung



Versuche, die ich hierüber begonnen hatte, wurden durch gleichartige von J. T. Hewitt⁴⁾ überholt, dem die Aufklärung des scheinbaren Widerspruchs gelungen ist. Hewitt fand nämlich, dass bei Einwirkung schwach erwärmter, verdünnter Salpetersäure auf trocknes Oxyazobenzol in der That das erwartete Benzolazo-o-nitrophenol,



¹⁾ Diese Berichte 28, 2414.

²⁾ Diese Berichte 23, 487.

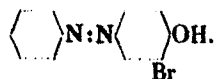
³⁾ Diese Berichte 20, 2997.

⁴⁾ Trans. Chem. Soc. 1900, 99.

in guter Ausbeute entsteht, während man bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure das Noeltling'sche *p*-Nitrobenzolzophenol erhält.

In dem verschiedenen Verlauf der Nitrirung unter den angegebenen Bedingungen erblicke ich einen schwer wiegenden Beweisgrund für die Phenolformel des Oxyazobenzols. In freiem Zustande reagirt das Oxyazobenzol als Phenol; bringt man es aber mit starken Mineralsäuren zusammen, so bilden sich Salze, die sich, gemäss der Auffassung von Hantzsch, vom Chinonphenylhydrazon ableiten. Daher tritt in diesem Fall die Nitrogruppe in die andere Hälfte des Moleküls ein, da, wie Hewitt bereits angeführt hat, aromatische Basen leichter nitrirbar sind als Chinone.

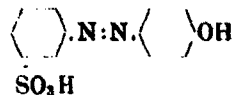
Ganz analog verhält sich nach einer gefälligen brieflichen Mittheilung von Hrn. Hewitt Oxyazobenzol gegen Brom. Arbeitet man unter Bedingungen, welche die Bildung eines Hydrobromids gestatten, oder, wie bei dem Noeltling'schen Versuch, in concentrirt schwefelsaurer Lösung, so reagirt die Verbindung als Hydrazonsalz; das Brom tritt dem zu Folge in die sauerstofffreie Molekülhälfte. Verhindert man dagegen die Salzbildung, so liefert das Oxyazobenzol als Phenol in normaler Weise zunächst das Orthosubstitutionsproduct



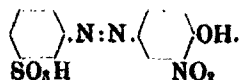
Bemerkenswerth ist ferner die Thatsache, dass sich nach Beobachtungen von Täuber¹⁾ die Sulfosäuren des Oxyazobenzols von dem allgemeinen Schema



bei der Nitrirung anders verhalten als die Stammsubstanz. In den bisher untersuchten Fällen erfolgt nämlich der Eintritt der Nitrogruppe bei diesen Substanzen regelmässig in der Phenolhälfte des Moleküls, auch wenn man in concentrirter schwefelsaurer Lösung arbeitet und die Parastellung zur Azogruppe in dem anderen Benzolkern frei ist. So entsteht beispielsweise aus der Verbindung



das Nitroderivat



¹⁾ Diese Berichte 26, 1872.

ich der Ansicht Hantzsch's, die Frage nach der Constitution dieser Verbindungen endgültig in dem von ihm vertretenen Sinne entschieden zu haben, nicht beistimmen kann. Ich bin vielmehr nach wie vor der Meinung, dass man auf Grund des zur Zeit vorliegenden That-sachenmaterials der chemischen Natur der Oxyazoverbindungen am besten gerecht wird, wenn man an der Trennung dieser Substanzen in Chinonhydrazone = Orthoderivate und echte Phenole = Para-verbindingen festhält.

Hrn. G. Mann sage ich für die eifrige und sorgfältige Ausführung des experimentellen Theils dieser Arbeit meinen besten Dank.
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

218. Otto N. Witt und Walter Theel: Beiträge zur Kenntniss der Ceriterden.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Otto N. Witt.)

Die chemische Industrie hat das berechtigte Streben, bei ihrer Arbeit keinerlei werthlose Nebenproducte aufkommen zu lassen. Wo sich solche dennoch einstellen, da besteht der einzig gangbare Weg zur Beseitigung des Uebelstandes in einer genauen Erforschung des unverwerthbaren Erzeugnisses. Es ist bekannt, mit welchem Erfolge dieser Weg betreten worden ist, als es sich darum handelte, die lästigen Nebenproducte der Gasfabrication zu Nutze zu machen.

Seit der Mitte der neunziger Jahre hat sich ein neuer Zweig der chemischen Industrie entwickelt, welcher sich mit der Herstellung der für die Gasglühlichtbeleuchtung erforderlichen Thorium- und Cer-Salze beschäftigt. Die Gasglühkörper enthalten durchschnittlich 99 pCt. Thoriumoxyd und 1 pCt. Cerioxyd, und etwa im gleichen Verhältniss steht der Verbrauch an Nitraten der beiden Metalle, welche zur Imprägnirung der Glühstrümpfe benutzt werden. Der nächstliegende Weg zur Gewinnung dieser Salze wäre der, die Thorverbindungen aus Thorit, welcher etwa 60—70 pCt. Thorerde enthält, herzustellen, das erforderliche Cer aber aus Cerit zu gewinnen, welcher mindestens 50 pCt. Cerioxyd zu liefern vermag, und dessen bekanntes Vorkommen in Schweden reichlich genug zu sein scheint, um auf lange Zeit hinaus dem Bedarf zu genügen. Beide Mineralien sind Silicate und durch Säuren leicht aufschliessbar. In der That hat man im Anfang auf diese Weise gearbeitet. Sehr bald aber stellte es sich heraus, dass der Thorit in Norwegen nicht in annähernd denjenigen Mengen aufgefunden werden konnte, welche erforderlich gewesen wären, um dem Bedarf der Gasglühlichtindustrie

zu genügen. Es wurde nothwendig, andere Quellen für Thorerde zu suchen. Von den sehr wenigen Mineralien, welche einen Gehalt an diesem seltenen Oxyd aufweisen, erwies sich der Monazit als das zugänglichste, weil derselbe in den meisten Graniten als Einsprengung vorkommt, in die Verwitterungsproducte derselben übergeht und in Folge seines hohen specifischen Gewichtes, 4,9—5,2, bei natürlichen Schlämmprocessen nicht selten angereichert wird. Reichhaltige Lager von Monazitsand sind mehrfach bekannt, in Ausbeutung befinden sich gegenwärtig diejenigen von Nord-Carolina und die der Insel Alcobaca, Provinz Bahia in Brasilien. Von der Industrie wird der Bahia-Monazit dem carolinischen vorgezogen, weil er sich leichter verarbeiten lässt.

Der Monazit ist ein Cerophosphat, in welchem ein Theil des Cers durch die anderen Cererden vertreten ist. Die Thorerde ist kein integrierender Bestandtheil des Minerals, sondern nur eine ziemlich regelmässige Beimengung desselben, ihre Menge schwankt deshalb in weiten Grenzen. Der von der deutschen Industrie am meisten verarbeitete Bahia-Monazit enthält höchstens 5—6 pCt. Thorerde, während sein Gehalt an Erden der Ceritgruppe 50—60 pCt. und darüber beträgt, wovon etwa die Hälfte auf das Cer selbst entfällt. Diese Gehalte stehen in starkem Misverhältniss mit dem oben angegebenen Verbrauch der Gasglühlichtindustrie. Indem der Bedarf an Thorsalzen zur Verarbeitung gewaltiger Mengen von Monazit zwingt, kann nur ein verschwindender Bruchtheil der gleichzeitig mitgewonnenen Cererden in Form von Ceronitrat verwerthet werden, während für die Hauptmenge derselben eine nützliche Verwendung bis jetzt fehlt, wenn man von Vorschlägen absehen will, welche sich nicht auf die Eigenart dieser merkwürdigen Körper, sondern lediglich auf das Bestreben, sie irgendwie zu beseitigen, gründen. Selbst der beachtenswertheeste dieser Vorschläge, welcher einen Zusatz des Erdgemisches zu Glasflüssen empfiehlt, um durch die Rosafärbung, welche das Neodidym dem Glase ertheilt, eine physikalische Entfärbung desselben herbeizuführen, leidet an dem Uebelstande, dass das Praseodidym, welches in dem Gemisch enthalten ist, die Wirkung des Neodidyms etwa zur Hälfte wieder aufhebt und so durch unnütze Absorption die Lichtdurchlässigkeit des Glases herabsetzt.

Von der Ansicht ausgehend, dass es leichter fallen dürfte, nützliche Verwendungen für die Cererden aufzufinden, sobald es möglich wäre, dieselben in getrenntem Zustande und nicht mehr, wie es jetzt der Fall ist, in Form eines sehr complexen Gemisches, der industriellen Weiterbenutzung darzubieten, beschäftigt sich der Eine von uns schon seit längerer Zeit mit einer Nachprüfung der für die Trennung der Bestandtheile solcher Gemische vorhandenen

Methoden. Die vorliegende Mittheilung enthält einen Theil der dabei gewonnenen Erfahrungen, während andere Theile späteren Mittheilungen vorbehalten bleiben.

Für die Trennung des Cers vom Lanthan und den Didymmetallen, giebt es eine grosse Anzahl von Methoden, welche mehr oder weniger vollständig zum Ziele führen, wenn auch keine derselben für alle Zwecke als bequem bezeichnet werden kann. Weniger mannichfaltig sind die Methoden zur Trennung des Lanthans von den Oxyden der Didymgruppe, und was schliesslich die Trennung dieser Letzteren unter sich anbelangt, so waren unsere Hilfsmittel bis vor Kurzem als völlig ungenügend zu bezeichnen. Es kann als erwiesen angenommen werden, dass Auer von Welsbach, der Entdecker des Praseodidyms und Neodidyms, weder das Erstere frei von Lanthan, noch das Letztere frei von Praseodidym erhalten hat¹⁾, obgleich es ihm möglich war, sein schönes Fractionierungsverfahren in der amerikanischen Glühlichtsalz-Fabrik zu Gloucester City durch Waldron Shapleigh im grossartigsten Maassstabe durchzuführen zu lassen. Vom Neodidym kann man behaupten, dass es bis jetzt überhaupt noch nicht in reinem Zustande hergestellt worden ist. Dagegen ist das Praseodidym durch Carl v. Schéele mit Hilfe einer sinnreichen Modification der ursprünglichen Methode Auer von Welsbach's vollkommen rein dargestellt und in seinen verschiedenen Salzen genau untersucht worden²⁾.

Diese Modification bestand darin, dass Schéele nicht, wie alle Experimentatoren vor ihm, zunächst eine sorgfältige Scheidung des Cers von dem Gemische des Lanthans mit den Didymmetallen durchführte und alsdann die weitere Zerlegung des cerfreien Gemisches erstrebte. Er liess vielmehr absichtlich das Cer in dem Gemisch der Ammoniumdoppelnitrate verbleiben, nachdem er erkannt hatte, dass das Ceroammoniumnitrat (welches, wie die meisten Cerverbindungen mit dem entsprechenden Lanthanderivat die grösste Aehnlichkeit zeigt), geradeso wie das Lanthanammoniumnitrat die Eigenthümlichkeit hat, bei seiner Krystallisation das Praseodidym mit sich nieder zu reissen. Da aber das Lanthandoppelsalz etwas schwerer löslich ist, als das entsprechende Cersalz, so sammelt es sich in den ersten, vom Praseodidym noch freien Krystallfractionen an, und wenn endlich von Neodidym freies Praseodidym sich zu zeigen beginnt, so ist es nicht mehr

¹⁾ Vergl. C. v. Schéele, diese Berichte 32, 418 und W. Muthmann und L. Stützel, diese Berichte 32, 2657, sowie die dort angegebenen Quellen. Ferner W. Muthmann und H. Rölig, diese Berichte 31, 1725.

²⁾ Diese Berichte 32, 409; Zeitschr. für anorgan. Chem. 17, 310; 18, 352. Ferner die Broschüre: Carl v. Schéele, Om Praseodym och några af dess Föreningar. Upsala, 1900.

mit Lanthan vergesellschaftet, wie bei dem Trennungsverfahren Auer von Welsbach's, sondern mit nahezu reinem Cersalz. Dieses Zwischenschieben des Cers zwischen das Lanthan und Praseodidym hat den unschätzbaren Vorthell, dass das Letztere im Gemisch mit einem Körper erhalten wird, welcher, wie das Cer, sich verhältnissmässig leicht durch Ueberführung in seine höhere Oxydationsstufe vom Praseodidym trennen lässt, während für die Trennung von Lanthan und Praseodidym wieder nur der Weg der fractionirten Krystallisation offen steht, welcher, wie Schéele mit aller Sicherheit gezeigt hat, niemals vollständig zum Ziele führt.

Bei unseren Versuchen zur Zerlegung der Didymmetalle haben wir Erfahrungen gesammelt, welche mit denjenigen Schéele's übereinstimmen und dieselben ergänzen. In einer langen Reihe von Versuchen, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. R. Hutzler angestellt hat, wurde festgestellt, dass die Methode der fractionirten Fällung eines cerfreien Erdengemisches mit verdünntem Ammoniak selbst bei lang fortgesetzter methodischer Durchführung zwar zu einer Anreicherung der Bestandtheile in gewissen Fractionen, niemals aber zu einer auch nur annähernden Trennung führt. W. Muthmann und H. Rölig¹⁾ erhielten, als sie bei einem derartigen Fällungsverfahren das Ammoniak durch Magnesia ersetzten, bezüglich der Abscheidung von Lanthan bessere Resultate, eine Trennung der Didymcomponenten auf diesem Wege haben sie nicht versucht. Wir haben ferner gefunden, dass das alte Mosander-Bunsen'sche Verfahren²⁾ zur Gewinnung reinen Lanthans aus einem solchen Gemisch, welches sich darauf gründet, dass in einer langsam angewärmten Lösung der wasserfreien Sulfate in Eiswasser die Bildung des gewässerten Salzes für das Lanthan früher beginnt, als für die Didymmetalle, sehr zuverlässig ist und mit verhältnissmässig geringem Aufwande an Zeit und Mühe zu einem sehr reinen Lanthanpräparat führt.

Unzweifelhaft aber gebührt dem Schéele'schen Trennungsverfahren der Vorzug vor allen anderen, weil es in einer und derselben Operationsfolge nicht nur das Lanthan im Zustande der Reinheit abscheidet, sondern auch das Didym in seine Componenten zerlegt. Wir haben uns davon überzeugt, dass dieses Verfahren sehr gut zum Ziele führt. Ueber gewisse Modificationen, welche wir an demselben vorgenommen haben, behalten wir uns vor, später zu berichten. Für heute möchten wir nur über ein Verfahren Mittheilung machen, wel-

¹⁾ Diese Berichte 31, 1718.

²⁾ R. Bunsen, Spectralanalytische Untersuchungen. Poggendorff's Annalen 155 (1875), 375. Das Verfahren ist im Princip schon von Mosander angegeben, von Bunsen aber am angeführten Ort genauer beschrieben worden.

ebes uns bei der Durchführung der Schéele'schen Trennung sehr zu Statten gekommen ist. Es ist dies ein Verfahren zur bequemen Abscheidung des Cers aus seinen Gemischen mit den anderen Cererden, wie es nothwendig ist, um die einzelnen, bei der Ausführung der Schéele'schen Trennungsmethode gewonnenen Fractionen anzuarbeiten. Nur wenn man über ein solches Verfahren der Cersecheidung verfügt, wird die Durchführung des Processes bequem und einfach.

Es sind schon sehr viele Methoden zur Trennung des Cers von den anderen Cererden angegeben worden. Mosander, der Entdecker des Lanthans und Didyms, behandelte die frisch gefällten Hydroxyde mit Chlor, wobei Lanthan und die Didymmetalle als Chloride und Hypochlorite in Lösung gehen, Cer aber als Cerihydrat (?) zurückbleibt. Diese Methode führt zu keiner scharfen Trennung, obgleich sie nach unseren Erfahrungen unter gewissen Umständen sehr nützliche Dienste zu leisten vermag und die scharfe Verurtheilung nicht verdient, welche ihr von manchen Seiten zu Theil geworden ist. Sie ist gewiss nicht schlechter als die von Bunsen (loc. cit.), Auer von Welsbach¹⁾, Schottländer²⁾, Muthmann und Rölig (loc. cit.) und Anderen benutzte Extraction der geglühten Oxydgemische mit Salpetersäure, bei welcher eine Abscheidung des Cers überhaupt nur gelingt, wenn dasselbe in überwiegender Menge vorhanden ist. C. von Schéele selbst hat zur Abscheidung des Cers aus seinen Fractionen das ursprünglich von Debray³⁾ angegebene Verfahren des »Abtreibens« der mit Kaliumnatriumnitrat gemischten Nitrate benutzt, wobei das Cersalz zuerst zersetzt und in Cerioxyd verwandelt wird, während die anderen Metalle als noch unzersetzte Nitrate beim Extrahiren der Schmelze in Lösung gehen. Endlich ist noch das von Winkler angegebene Verfahren der Oxydation des Cers mit Kaliumpermanganat zu erwähnen, welches neuerdings von Muthmann und Rölig dadurch vereinfacht worden ist, dass sie zur Fällung des Cerihydroxyds Zinkoxyd statt des von Winkler benutzten Quecksilberoxyds anwandten.

Alle diese Verfahren sind für den oben angegebenen Zweck wenig geeignet. Von einem Certrennungsverfahren, welches Hand in Hand mit der Schéele'schen Fractionierungsmethode arbeiten soll, muss man verlangen, dass es

1. erlaube, die mit der Cer Verbindung gemengten anderen Metalle direct aus der Lösung der Ammoniumdoppelnitrate in einer Operation absolut cerfrei zu gewinnen, und dass es

¹⁾ Monatshefte für Chemie 5 (1884), 514.

²⁾ Diese Berichte 25, 382.

³⁾ Compt. rend. 96, 828.

2. das abgeschiedene Cer in einer Form liefern, in welcher es geeignet ist, wenn nöthig sofort wieder in den Kreislauf der Krystallfractionirung zurückzukehren.

Die zweite Bedingung schliesst die Verwendung des sonst recht bequemen Muthmann-Röllig'schen Verfahrens aus, bei welchem das Cerhydrat durch Mangan und wohl auch durch Zink verunreinigt abgeschieden wird und erst von diesen zu trennen wäre, ehe es in den Krystallisationsprocess zurückkehren dürfte. Das von Schéele benutzte Debray'sche Verfahren, welches noch am ehesten den gestellten Forderungen entsprechen dürfte, ist offenbar viel zu umständlich.

Wir haben nun ein sehr bequemes Hilfsmittel zur Erreichung des erstrebten Zweckes in den Persulfaten gefunden, von welchen sich das zu billigem Preise und in reinem Zustande im Handel erhältliche Ammoniumpersulfat am besten eignet.

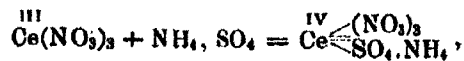
Die Ueberschwefelsäure ist — wie wir erst nach beendigter Ausarbeitung unseres Trennungsverfahrens festgestellt haben — schon früher zur Oxydation von Cero- zu Ceri-Verbindungen benutzt worden und zwar von G. von Knorre¹⁾, welcher aber ganz andere Zwecke damit verfolgte und in ganz anderer Weise arbeitete, als wir. Bei Ausarbeitung seiner eleganten Methode zur volumetrischen Bestimmung des Cers mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd benutzte er die Zersetzung der beim Zusatz eines Ueberschusses von Ammoniumpersulfat zu einer sauren Cerosalzlösung frei werdenden Ueberschwefelsäure, um das Cer in seine höhere Oxydationsstufe überzuführen. Durch nachfolgendes Kochen wird dann der Ueberschuss an Ueberschwefelsäure rasch und vollständig zerstört, und es kann nun die Titration der gelösten Ceriverbindung stattfinden.

Im Gegensatz hierzu arbeiten wir in völlig neutraler Lösung und verwenden Mengen von Persulfat, welche die theoretische Menge kaum überschreiten. Dabei erhalten wir das Cer in Form eines unlöslichen Niederschlages. Der Vorgang, der sich dabei abspielt, ist folgender:

Im Gegensatz zu der freien Ueberschwefelsäure sind die Persulfate — wenigstens die des Ammoniaks und der Alkalien — verhältnissmässig beständig und haben das Bestreben, in saure Sulfate überzugehen, worauf ihre oxydirende Wirkung beruht. Wird nun ein Mol.-Gew. eines neutralen Cerosalzes mit einem Mol.-Gew. Persulfat in wässriger Lösung zum Sieden erhitzt, so geht das dreiwertige Cer in vierwertiges über, aber das gleichzeitig gebildete saure Sulfat reicht gerade hin, um mit seinen sauren Eigenschaften die neue Valenz

¹⁾ Bestimmung des Cers bei Gegenwart von seltenen Erden. Zeitschrift für angew. Chemie 1897, S. 719.

des Cers abzusättigen, es wird, mit anderen Worten, ein neutrales Cersalz entstehen müssen. In einfachster Form lässt sich der Vorgang durch die nachfolgende Gleichung:



ausdrücken, wobei es freilich zweifelhaft ist, ob ein Ceri-Ammoniumsulfat-Nitrat von der angenommenen Zusammensetzung als chemisches Individuum existirt. Dasselbe wird vielmehr nur als Zwischenstufe auftreten und sich sogleich, eventuell mit den sonst noch in der Lösung vorhandenen Salzen, umsetzen. Immerhin bleiben in einer solchen Lösung die Verhältnisse von Basen zu Säuren im Zustande des Gleichgewichts. Nun aber sind neutrale Cersalze in wässrigen Lösungen nicht existenzfähig, sie dissociiren sich, indem freie Säure sich bildet und gleichzeitig basisches Cersalz entsteht. Erst wenn durch eine derartige Zersetzung eine gewisse Menge von freier Säure in der Flüssigkeit sich gebildet hat, bleibt weiter sich bildendes Cersalz unzersetzt. Die basischen Cersalze sind in Wasser völlig unlöslich, sie scheiden sich daher in Form eines rahmfarbigen Niederschlages aus. Würde man nun die bei ihrer Bildung sich einstellende Säuerung bestehen lassen, so würde nur ein Theil des in der Flüssigkeit enthaltenen Cers in Form eines unlöslichen Salzes gewonnen und von den Verbindungen der anderen Erden, welche durch diesen ganzen Vorgang garnicht berührt werden, getrennt werden, ausserdem aber würde freie Ueberschwefelsäure entstehen, welche in der heissen Flüssigkeit einem raschen Zerfall preisgegeben wäre, ohne auf noch vorhandene Cer Verbindung einzuwirken. Um diese beiden Uebelstände zu vermeiden, muss die Flüssigkeit während des Vorgangs genau neutral erhalten werden, indem man die beim Zerfall des Cersalzes entstehende freie Säure in dem Masse absättigt, in welchem sie sich bildet. Alkalisch darf man die Flüssigkeit nicht machen, weil in diesem Falle die vorhandenen anderen Metalle der Ceritgruppe in Form ihrer unlöslichen Hydroxyde ausgefällt werden und dem basischen Cersalz sich beimengen würden.

Leider ist es nicht möglich, diese Bedingungen in der Weise zu erfüllen, wie es so häufig bei organischen Arbeiten geschieht, durch Zusatz eines Ueberschusses von essigsäurem Natrium. Denn einerseits hält auch die Essigsäure genau so wie die Mineralsäuren die Dissociation des neutralen Cersalzes auf, andererseits scheint sie selbst durch das Persulfat verbrannt zu werden, indem unter starkem Schäumen Kohlendioxyd entweicht. Dagegen gelingt es leicht, die erforderliche Neutralität der Flüssigkeit durch zeitweiliges, vorsichtiges Absättigen mit Carbonaten herzustellen, da die Reaction zwischen Persulfat und Cersalz ganz langsam und regelmässig verläuft und zu

oft wiederholter Prüfung des Zustandes der Flüssigkeit vollauf Zeit giebt. Auch braucht man im Anfang mit dem Zusatz des Neutralisationsmittels nicht ängstlich zu sein, denn selbst wenn etwas Lanthan oder Didym als Carbonat ausgefällt werden sollte, so geht dasselbe bei der wiederkehrenden sauren Reaction der Flüssigkeit immer wieder in Lösung. Nur gegen das Ende der Operation muss eine völlig neutrale Reaction mit grosser Genauigkeit innegehalten werden, weil sich sonst Lanthan oder Didym dem Cerniederschlage beimengen würde.

Das strenge Innehalten der Neutralitätsgrenze gelingt sehr leicht und sicher auf Grund folgender Beobachtungen. Die neutralen Ammoniumdoppelnitrate der Cererden zeigen in wässriger Lösung eine ganz leicht saure Reaction gegen blaues Lakmuspapier, sie reagieren dagegen völlig neutral gegen Congopapier, welches Letztere nur durch freie Mineralsäure gebläut wird. Man braucht also nur die siedende Flüssigkeit stets gleichzeitig mit Lakmus- und Congo-Papier zu prüfen und das Neutralisationsmittel in solcher Menge zuzusetzen, dass Congopapier nicht mehr von der Flüssigkeit gebläut, Lakmuspapier aber noch geröthet wird.

Was nun das zuzusetzende Neutralisationsmittel anbelangt, so liegt es natürlich am nächsten, verdünntes Ammoniak oder die Carbonate der Alkalien zu verwenden, welche in verdünnten (2—4-proc.) Lösungen zu benutzen sind. Es gelingt aber bei Anwendung dieser Hilfsmittel nicht, den Cerniederschlag frei von den anderen Erden zu erhalten und so vollständig auszuwaschen, dass das Filtrat mit Ammoniumoxalat keine Reaction mehr giebt. Diese Erscheinung beruht auf folgenden Gründen. Der Cerniederschlag ist nicht, wie bei der Methode von Muthmann und Rölig, Cerhydroxyd, sondern ein basisches Cerisulfat, wie sich sehr genau bei der Lösung desselben in Salzsäure feststellen lässt, wobei normales Cerosulfat als weisses Krystallmehl zurückbleibt. Das basische Sulfat reagirt nun während des Fortschreitens der Reaction mit den Nitraten der anderen Erden, welche sich in der überstehenden Flüssigkeit befinden; es werden die schwer löslichen gewässerten Sulfate des Lanthans und Didyms niedergeschlagen, während das basische Cerisulfat in das ebenfalls völlig unlösliche, basische Cerinitrat übergeht. In Folge dieser Vorgänge enthält die vom Cersalz abfiltrirte Flüssigkeit nicht nur Nitrate, sondern auch Sulfate des Lanthans und Didyms — welche sich bei etwaigem Eindampfen der Lauge in Krystallen abscheiden —, aber auch in dem Cerniederschlage sind solche noch enthalten und verursachen die schwierige Auswaschbarkeit desselben. Wo es auf eine völlige Befreiung des Cers von seinen Begleitern nicht ankommt, also dann, wenn man beabsichtigt, das Cer in den Kreislauf der fractionirten Krystallisation zurückkehren zu lassen, ist immerhin die Neu-

tralisation der Reaktionsflüssigkeit mit Sodalösung als einfachstes Hilfsmittel zu empfehlen. Will man aber auch das Cer möglichst frei von den anderen Erden haben, so ist es besser, kohlensaures Calcium zur Neutralisation zu benutzen. Es entsteht dann Gyps als Nebenproduct der Reaction, welcher sich dem Cerniederschlage beimengt und mit den Nitraten der anderen Erden nicht umsetzt. Noch sicherer wirkt in dieser Beziehung Baryumcarbonat, aber der bei der Umsetzung desselben in neutraler Lösung gebildete schwefelsaure Baryt ist so fein vertheilt, dass er beim Abfiltriren des Cerniederschlagcs durch die Filter geht und dieselben verstopft. Auch scheint das intermediär entstehende Baryumpersulfat sich freiwillig zu zersetzen, ohne auf das Cersalz einzuwirken, wie sich aus der Thatsache ergibt, dass bei der Verwendung von Baryumcarbonat der Verbrauch an Persulfat weit über das Theoretische hinausgeht und nicht mehr controllirbar ist. Wird die Neutralisation mit Calciumcarbonat vorgenommen, so wird selbstverständlich Ammoniumoxalat als Prüfungsmittel der Filtrate unverwendbar, wohl aber kann man durch Zusatz von Ammoniak zu den Filtraten den Punkt, bei welchem das Auswaschen beendet ist, sehr genau feststellen.

Die Filtrirbarkeit des Cerniederschlagcs ist eine vortreffliche, auch lässt sich derselbe leicht und vollkommen auswaschen, ohne jemals schleimig zu werden, wie es die Cerverbindungen sonst nur zu leicht thun. Beim Trocknen springt der Cerniederschlag glatt vom Filter ab und bildet ein seidenglänzendes, leicht zerreibliches Product von blasser Crémefarbe. Dasselbe löst sich beim Kochen in mässig verdünnter Salpetersäure zu einer orangerothern Flüssigkeit. Will man das ursprüngliche Ceroammoniumnitrat wieder herstellen, so braucht man nur aus der entstandenen Lösung den Gehalt derselben an Schwefelsäure mit Baryumnitrat vorsichtig auszufüllen, vom Baryumsulfat abzugiesen, durch Zusatz von Wasserstoffsperoxyd nach der schönen Methode von G. v. Knorre das Cer aus dem Ceri- in den Cero-Zustand überzuführen (wobei die Flüssigkeit unter Aufbrausen durch Sauerstoffentwicklung momentan farblos wird) und die überschüssige Salpetersäure durch Ammoniak zu neutralisiren. Aus der eingedampften Flüssigkeit krystallisirt dann reines Ceroammoniumnitrat in den charakteristischen grossen Tafeln und Säulen.

Die Filtrate vom Cerniederschlag unseres Trennungsverfahrens sind unter allen Umständen absolut cerfrei, wie sich durch die so ausserordentlich empfindliche Reaction von Lecoq de Boisbaudran mit Hilfe von Wasserstoffsperoxyd in ammoniakalischer Lösung sehr leicht feststellen lässt. Sollte sich bei dieser Probe, welche man stets anstellen muss, die geringste Gelbfärbung des entstandenen Niederschlagcs zeigen, so rührt dies von einer unrichtigen Be-

messung des angewandten Persulfats her und ist dadurch sehr leicht zu rectificiren, dass man noch etwas Persulfat zu der ganzen Filtratmenge setzt, auf's Neue zum Kochen erhitzt und in der angegebenen Weise unter Benutzung von Congo und Lakmus neutralisirt. Aus den cerfreien Filtraten werden die darin enthaltenen Erden mit Hilfe von Ammoniumoxalat ausgefällt. Ist Calciumcarbonat zur Neutralisation benutzt worden, so müssen die Fällungen in stark saurer Lösung erfolgen. Zur völligen Beseitigung des Kalkes empfiehlt es sich, die Ceritoxide zunächst mit Ammoniak auszufällen, durch Decantation auszuwaschen, in Salzsäure zu lösen und nun erst als Oxalate abzuscheiden.

Zum Schlusse sei es uns gestattet, kurz zu beschreiben, wie sich auf Grund der vorstehend mitgetheilten Gesichtspunkte eine Trennungsoption nach unserem Verfahren gestaltet. Das zu trennende Gemisch liegt in Form eines Ammoniumdoppelnitrates vor, dessen Cergehalt man in den meisten Fällen nicht kennen wird. Man betrachtet dasselbe als reines Ceroammoniumnitrat und verwendet die für dasselbe theoretisch erforderliche Menge an Ammoniumpersulfat, wodurch ein Ueberschuss an Letzterem verbürgt ist. 112 g des Doppelnitrates erfordern 23 g Ammoniumpersulfat. Man löst diese Salzmengen in 1 L heissen Wassers und erhitzt direct oder durch eingeleiteten Dampf zum Sieden. Die klare Flüssigkeit trübt sich nach wenigen Minuten und die Ausscheidung des basischen Cerisalzes beginnt. Sobald eine starke Trübung eingetreten ist, beginnt man mit den Tüpfelproben auf Lakmus- und Congo-Papier und versetzt mit dem Neutralisationsmittel, Sodalösung oder feinpulverigem Calciumcarbonat, portionenweise, bis die Congoreaction verschwindet. Die Säuerung der Flüssigkeit kehrt immer wieder, bis schliesslich, nach etwa halbstündigem Kochen, der Punkt erreicht ist, wo auch mehrere Minuten fortgesetztes Sieden die Congoreaction nicht wiederbringt. Man entfernt die Wärmequelle, worauf sich der schwere Cerniederschlag sofort zu Boden setzt. Er wird 2—3 Mal durch Decantation ausgewaschen, dann auf ein Filter geworfen und fertig gewaschen, bis im Filtrat die Gegenwart seltener Erden nicht mehr nachweisbar ist. Die weitere Verarbeitung des Filtrates und des Cerniederschlages ergibt sich aus dem weiter oben Gesagten.

Es bedarf wohl kaum der besonderen Erwähnung, dass die geschilderte Trennungsmethode keineswegs nur auf die Ammoniumdoppelnitrate der Cererden beschränkt ist, sondern sich, mutatis mutandis, auch auf jedes beliebige, andere Gemisch von Salzen derselben mit solchen Säuren anwenden lässt, welche widerstandsfähig gegen Persulfate sind.

Charlottenburg, Technisch-chemisches Laboratorium der K. Technischen Hochschule, 1. Mai 1900.

**214. Walther Borsche: Zur Kenntniss des Benzolazo-
salicylaldehyds.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 3. Mai.)

Vom Oxyazobenzol sich ableitende Aldehyde, welche die Aldehyd- und Hydroxyl-Gruppe an denselben Benzolkern gebunden enthalten, sind bisher nur wenige bekannt. Was man über solche Verbindungen weiss, verdankt man einer Untersuchung von Tummelley¹⁾, der mehrere Aldehyde der angegebenen Constitution durch Kuppelung von Salicylaldehyd mit den entsprechenden Diazoverbindungen erhielt.

Versuche über den Einfluss, den am Benzolring stehende Doppelbindungen auf einige Eigenschaften ausüben, die durch die Gegenwart mit ihnen an einem Kern stehender salzbildender Gruppen dem Molekül verliehen werden, liessen es mir wünschenswerth erscheinen, auch einige Condensationsproducte obiger Aldehyde darzustellen und mit ihnen zu experimentiren. Dieses Ziel schien auf zwei Wegen erreichbar zu sein: einmal, indem geeignete aromatische Oxyaldehyde mit einer »activirten« (durch Nachbarschaft einer Doppelbindung reactionsfähig gewordenen) Methylengruppe condensirt und die entstehenden Körper mit Diazobenzol gekuppelt wurden; oder zweitens, indem zuerst der Oxyazoaldehyd dargestellt und dieser dann als Component bei Condensationsversuchen verwandt wurde. Ein Vergleich der nach diesen beiden Methoden erhaltenen Resultate liess die zweite als die vortheilhaftere erscheinen. Da aber, nach den Angaben von Tummelley, die Darstellung des Benzolazosalicylaldehyds durch Kuppelung nicht immer glatt verläuft, versuchte ich, das nöthige Versuchsmaterial mir durch eine andere Reaction zu verschaffen; eine solche fand sich in der Einwirkung von Chloroform auf eine stark alkalische Lösung von Oxyazobenzol.

**Darstellung von 3-Benzolazo-6-oxybenzaldehyd aus
4-Oxyazobenzol.**

30 g Oxyazobenzol, wie man es durch Kuppeln von Phenol mit Diazobenzol und Fällen der filtrirten Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd erhält, werden mit 140 g Natronlauge in 600 ccu Wasser gelöst. Dann verbindet man den Kolben, der die Flüssigkeit enthält, mit einem Rückflusskühler und lässt langsam (im Verlauf von etwa 4 Stunden) 100 g Chloroform zutropfen, indem man durch häufiges Umschütteln für gute Mischung sorgt und die Temperatur während der ganzen Reaction zwischen 55 und 60° erhält. Man lässt bei derselben Temperatur stehen, bis alles Chloroform zersetzt ist; aus der erkal-

¹⁾ Ann. d. Chem. 251, 174.

tenden Masse scheidet sich allmählich die Natriumverbindung des gebildeten Oxyaldehyds in glänzenden Blättchen ab.

Die weiteren Operationen bis zum Umkrystallisiren des Rohaldehyds nimmt man wegen des intensiven Geruches nach Phenylcarbylamin, der den Reactionsproducten anhaftet, zweckmässig unter einem gut ziehenden Abzug vor. Man filtrirt, kocht das auf dem Filter Zurückbleibende mehrfach mit heissem Wasser aus, wobei mit der Natriumverbindung zugleich abgeschiedenes Harz ungelöst zurückbleibt, und fällt aus der rothgelben Lösung seines Salzes den Aldehyd durch verdünnte Essigsäure. Er scheidet sich in voluminösen, gelben Flocken ab, die man durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol leicht weiter reinigen kann.

Die dunkelrothbraune Flüssigkeit, aus der das Benzolazosalicylaldehydnatrium sich abgeschieden hat, enthält noch ziemlich viel unverändertes Oxyazobenzol. Man kann dieses leicht so weit reinigen, dass man es noch einmal auf Aldehyd verarbeiten kann, wenn man folgendermaassen verfährt. Man sättigt in einem Becherglase mit Kohlensäure, wobei sich ein zähflüssiges, dunkelrothes Harz am Boden des Gefässes abscheidet. Die überstehende Flüssigkeit wird abgossen und das Product mit reinem Wasser durchgeführt, die entstandene lehmfarbige Suspension mit einem Ueberschuss von Essigsäure versetzt und einen Tag sich selbst überlassen. Das dann abgeschiedene Oxyazobenzol ist zwar noch sehr unrein, lässt sich aber gut abfiltriren und trocknen. Es giebt bei der Behandlung mit Chloroform und Alkali naturgemäss eine etwas geringere Ausbeute von Aldehyd als frisch bereitetes Material.

Aus 100 g Phenol erhielt ich so 20 g reinen Benzoylazosalicylaldehyd.

Dieser zeigte in seinen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit den Angaben von Tummeley; es war also, wie auch sonst bei der Darstellung von Oxyaldehyden nach dem Verfahren von Tiemann und Reimer, die Aldehydgruppe in Orthostellung zum Hydroxyl getreten. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben, bei 128° schmelzenden Nadelchen und Blättchen. Die Analyse derselben ergab

$C_{13}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 68.98, H 4.46, N 12.41
Gef. » 69.39, 68.86, » 4.65, 4.46, » 12.65.

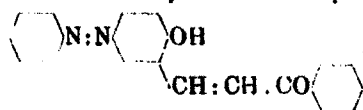
Mischt man eine warme alkoholische Lösung des Aldehyds mit einer solchen von Phenylhydrazin, so scheidet sich alsbald das Benzolazosalicylaldehydphenylhydrazon krystallinisch ab. Aus Chloroform unter Zusatz von Alkohol umkrystallisirt, bildet es glänzende, gelbe Blättchen, die bei 198—199° schmelzen (Tummeley giebt als Schmelzpunkt 200° an).

$C_{19}H_{16}N_4O$. Ber. N 17.75. Gef. N 17.97.

Benzolazosalicylidenanilin wird leicht erhalten, wenn man den Aldehyd in alkoholischer Lösung mit der entsprechenden Menge Anilin erwärmt; es krystallisiert aus Alkohol in braunen, bei 135–136° schmelzenden Nadeln.

$C_{19}H_{15}N_2O$. Ber. N 13.98. Gef. N 14.31.

3-Benzolazo-6-oxybenzalacetophenon,



5 g Benzolazosalicylaldehyd wurden in der zehnfachen Menge siedenden Alkohols gelöst, 3 g Acetophenon und nach und nach 20 ccm 25-procentiger Natronlauge hinzugefügt. Nach einigen Stunden beginnt die Natriumverbindung des Benzolazosalicylidenacetophenons sich in Krystallen abzuscheiden. Wenn ihre Menge nicht mehr zunimmt, wird abfiltrirt, in Wasser suspendirt und durch Zusatz von Essigsäure das Oxyketon in Freiheit gesetzt. Dasselbe löst sich leicht in siedendem Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, wenig in heissem Benzol. Aus einer Mischung von Alkohol und Chloroform wurde es in orangeröthen Krystallwarzen erhalten; es schmilzt unter Zersetzung bei 187–188°.

$C_{21}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 76.79, H 4.91, N 8.56.
Gef. » 76.84, » 4.81, » 8.90.

Das Natriumsalz der Verbindung bildet prachtvoll granatrothe Blätter mit grünem Metallreflex auf den Flächen; es ist in Wasser sehr wenig löslich, leichter in verdünntem Alkohol und wird schon durch Kohlensäure zerlegt.

Benzolazosalicylidenacetophenon aus *o*-Oxybenzalacetophenon und Diazobenzol.

Das Resultat einiger Versuche in dieser Richtung war, wie bereits in der Einleitung bemerkt, nicht sehr befriedigend.

Das zu diesem Zweck erforderliche *o*-Oxybenzalacetophenon wurde in Anlehnung an die Angaben von Bablich und v. Kostanecki¹⁾ in folgender Weise dargestellt.

2 g Salicylaldehyd und 2 g Acetophenon wurden in 15 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2 g Natronlauge in 2 ccm Wasser versetzt; die Mischung erstarrte fast momentan zu einer gelblichen, harten Masse, die sich auf Hinzufügen von 10 ccm Wasser jedoch rasch und vollständig mit rother Farbe löste. Nach zweitägigem Stehen wurde die klare Lösung mit viel Wasser verdünnt

¹⁾ Diese Berichte 20, 233.

— Ausscheidung von *o*-Oxybenzaldiacetophenon beobachtete ich dabei nicht —, filtrirt und durch Einleiten von Kohlendioxyd das entstandene *o*-Oxybenzalacetophenon in gelblichen Krystallblättchen gefällt¹⁾, die, auf Thon getrocknet, bei 150° schmolzen; die oben genannten Autoren fanden für die durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigte Verbindung den Schmp. 153—155°.

1 g Oxybenzalacetophenon wurde in üblicher Weise mit Diazobenzol gekuppelt; das Natriumsalz der Azoverbindung, das sich bei der Reaction mit viel Harz vermischt abschied, wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kaltem, verdünntem Alkohol gereinigt, dann durch Essigsäure zerlegt. Aus dem immer noch mit viel Harz gemengten Niederschlag wurde durch weiteres Reinigen eine Substanz erhalten, die sich durch Aussehen, Löslichkeit und Schmelzpunkt als identisch mit dem auf die andere Weise gewonnenen Benzolazosalicylidenacetophenon erwies.

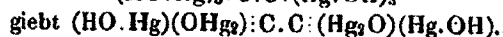
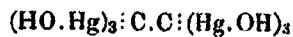
Ich bin mit Hrn. Bolser zusammen beschäftigt, diese Verbindung nach verschiedener Richtung etwas eingehender zu studiren. Wir beabsichtigen, auch andere Oxyazoaldehyde darzustellen und in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen, und hoffen, in einiger Zeit Weiteres über ihre Ergebnisse berichten zu können.

215. K. A. Hofmann: Ueber das Mercurid $C_2Hg_6O_4H_2$.

[Mittheilung aus d. chem. Lab. d. kgl. Academie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. April.)

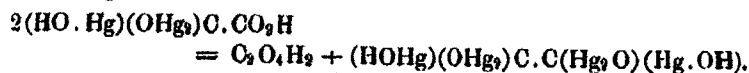
Wie ich vor längerer Zeit in diesen Berichten²⁾ veröffentlicht habe, entsteht aus gelbem Quecksilberoxyd beim Kochen mit wässrig-alkoholischer Kali- oder Natron-Lauge eine Base von der Zusammensetzung $C_2Hg_6O_4H_2$. Aus der Existenz des sehr beständigen Chlorids, $C_2Hg_6Cl_6$ ³⁾, folgt ohne Weiteres, dass alle Quecksilberatome an Kohlenstoff gebunden sind; die allerdings sehr schwierige Zersetzung mit Hydrazinhydrat in der Hitze lieferte Aethan⁴⁾, woraus sich für das Chlorid die Constitution $Cl_3Hg_3:C:C:Hg_3Cl_3$ ergibt. Die Base lässt sich aus diesem Chlorid regeneriren, weshalb ich sie auffasse als ein theilweises Anhydrid des durch sechs Hg.OH-Gruppen substituirten Aethans:



¹⁾ Man vermeidet so leicht die Verunreinigung des Oxybenzalacetophenons mit HCl (cf. diese Berichte 29, 234).

²⁾ Diese Berichte 31, 1904. ³⁾ loc. cit. 1906. ⁴⁾ loc. cit. 1905.

Später¹⁾ berücksichtigte ich noch die vom Methan abgeleitete Formel $\text{HC}:(\text{Hg}_2\text{O})(\text{Hg}\cdot\text{OH})$, weil ich die Base auch aus dem Trimercuraldehyd, $(\text{HO}\cdot\text{Hg})(\text{OHg}_2)\text{C}\cdot\text{COH}$, und der daraus erhältlichen Trimercur-essigsäure, $(\text{HO}\cdot\text{Hg})(\text{OHg}_2)\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, darstellen konnte. Die Vermuthung lag nahe, dass hierbei unter Kohlensäureverlust ein dreifach durch Quecksilber substituirtes Methan entstünde. Jetzt kann ich aber zeigen, dass beim Uebergang der Trimercur-essigsäure in die Base $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_4\text{H}_2$ Oxalsäure austritt nach der Gleichung:



Durch diese Bildungsweise sind die Resultate meiner ersten Untersuchung über das Mercarbid $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_4\text{H}_2$ bestätigt: dieses ist unzweifelhaft ein Aetherderivat. Die vorliegende Mittheilung enthält ausser der Beschreibung der mannigfaltigen Darstellungsmethoden dieser Base auch die Versuche, welche den Abbau zu quecksilberärmeren Verbindungen bezweckten. Durch Cyankalium kann man einen Theil des Quecksilbers entfernen und zu Salzen von der Formel $\text{C}_2\text{Hg}_4\text{X}_2$ gelangen. Diese enthalten ein durch vier Quecksilberatome vollständig substituirtes Aethan, sodass noch zwei Halogenatome am Schwermetall sitzen: $(\text{X}\cdot\text{Hg})(\text{Hg})\cdot\text{C}\cdot\text{C}:(\text{Hg})(\text{Hg}\cdot\text{X})$. Rauchende Salzsäure nimmt hieraus zwei Moleküle Sublimat fort, und es entsteht eine flüchtige, sehr giftige Verbindung $\text{C}_2\text{H}_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, nämlich wiederum ein Aethan, aber mit nur zwei Chlorquecksilbergruppen an Stelle von zwei Wasserstoffatomen: $\text{ClHg}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{HgCl}$.

Bildungs- und Darstellungsweisen des Mercarbids $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_4\text{H}_2$.

Diese Base erhielten wir als Endproduct der Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd und etwas wässrigem Alkali auf Aethylalkohol, Acetaldehyd, Propylalkohol, Allylalkohol, Amylalkohol, Cellulose, Stärke, Rohrzucker in einer ungefähr nach dieser Reihenfolge sinkenden Ausbeute. Methylalkohol oder Formaldehyd gaben keine Spur davon.

Beleganalysen für $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_4\text{H}_2$:

	Berechnet	Hg 93.02, C 1.86, H 0.15.
Gefunden	}	Propylalkohol » 92.65.
		Amylalkohol » 92.60.
		Stärke . . . » 92.75, » 1.53, » 0.55.
		Cellulose . . . » 92.92.

Für $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{Cl}_2$:

	Berechnet	Hg 83.56, Cl 14.88.
Gefunden	Allylalkohol	» 83.92, » 15.10.

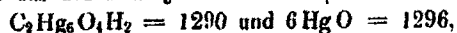
¹⁾ Diese Berichte 31, 2217.

Die bequemste und weitaus ergiebigste Darstellungsmethode geht aber vom Aethylalkohol aus.

100 g gelbes Quecksilberoxyd und 20 g Aetzkali werden mit 200 g Sprit (ca. 94-proc.) am Rückflusskühler 36 Stdn. lang im beginnenden Sieden erhalten. Danach wird der graugelbe Rückstand mit Wasser und verdünnter Alkalilauge gewaschen, hierauf mit 20-procentiger, warmer Salpetersäure das beigemengte metallische Quecksilber und die als Zwischenproduct auftretende Trimercuriessigsäure in Lösung gebracht. Zurück bleibt das Nitrat von der Formel $C_2Hg_6O_2(NO_3)_2$. Ist dieses von beigemengten harzigen Stoffen noch bräunlich gefärbt, so extrahirt man nochmals mit warmer, 10-procentiger Natronlauge, dann wieder mit 20-procentiger Salpetersäure, bis das Nitrat reinweiss und die Base rein gelb erscheinen.

Die Ausbeute betrug in zwei Versuchen 56 g und 58 g reiner Base aus 100 g Quecksilberoxyd. Von diesen waren also ca. $\frac{3}{5}$ in die Verbindung übergegangen (denn $C_2Hg_6O_4H_2$ hat fast genau dasselbe Gewicht wie $6HgO$), während $\frac{2}{5}$ grossentheils als metallisches Quecksilber und etwa 2 pCt. als Trimercuriessigsäure resultirten. Der Alkohol hatte ausser dem Mercarbid kleine Mengen von Aldehydharz und, was sehr wichtig ist, viel Oxalsäure geliefert.

Bei dieser Darstellungsweise geht zunächst der Alkohol in Aldehyd über, wohl im Wesentlichen mit Hilfe von Quecksilberoxydsauerstoff. Der Aldehyd wird dann zum Trimercurialdehyd: $(HO.Hg)(Hg_2O):C.CO_2H$, und dieser unter Oxydation zur Trimercuriessigsäure: $(HO.Hg)(Hg_2O):C.CO_2H$, wobei wieder aus Quecksilberoxyd metallisches Quecksilber ausgeschieden wird. Nun wirkt das wässrig-alkoholische Kali oder Natron (bei Ausschluss von Wasser findet dies nicht statt: mit absolutem Alkohol und Natriumalkoholat erhielt ich aus 100 g Quecksilberoxyd nur 0.5 g Mercarbid) in der Weise, dass die Carboxylgruppen als Oxalsäure abgespalten werden, worauf die Reste $(HO.Hg)(Hg_2O):C$. zu zweien sich zum sechsfach durch Quecksilber substituirten Aethan zusammenlagern. Die Oxydation des Alkohols zum Aldehyd und weiterhin zur Essigsäure verbraucht zwei Atome Sauerstoff, also zwei Moleküle Quecksilberoxyd. Um den Rest $(HO.Hg)(Hg_2O):C$. zu liefern, sind noch 3 Moleküle Oxyd nöthig, sodass von 5 Molekülen Quecksilberoxyd zwei reducirt werden und drei in das Mercarbid eingehen. Da dessen Gewicht nahezu gleich gross ist wie das des dem Quecksilber entsprechenden Oxyds:



so muss die theoretische Ausbeute an unserer Base $\frac{3}{5}$ vom Gewicht des angewandten Quecksilberoxyds betragen oder 60 pCt. von diesem. Gefunden wurden 56 und 58 pCt.

Dass primär Aldehyd oder ein Polymeres entsteht, ist schon deshalb wahrscheinlich, weil dieser auffallend leicht und schon bei

gewöhnlicher Temperatur mit verschiedenen Mercuriverbindungen reagirt¹⁾. Zudem habe ich aus Paraldehyd, Quecksilberoxyd und methylalkoholischer²⁾ Lauge das Mercarbid in guter Ausbeute erhalten. Auch ist in dem Reaktionsgemisch stets eine Aldehydverbindung, wenn auch nur in kleiner Menge, nachzuweisen.

Der erste Auszug mit verdünnter Salpetersäure (ohne vorheriges Waschen mit Natronlauge bereitet) wurde mit viel Wasser versetzt und aus dem Filtrate vom Trimercuriessigsäure- und Quecksilberoxalat-Niederschlag durch etwas Kalilauge bei noch stark saurer Reaction eine Substanz gefällt, die nach dem Waschen mit 3-proc. Salpetersäure graustichig weiss aussah und alle Reactionen eines Di- oder Tri-Mercuraldehyds gab: nämlich mit heisser Natronlauge grauer Rückstand und eine farblose Lösung, aus der verdünnte Salpetersäure eine weisse, flockige Fällung abschied; mit heisser Cyankalium-Natron-Lösung viel metallisches Quecksilber und starker Geruch nach Aldehydharz; mit verdünnter heisser Salzsäure Aldehydgeruch.

Die Trimercuriessigsäure wurde von Hrn. J. Sand in vollkommen reinem Zustande isolirt. Dazu muss man das Reaktionsgemisch sorgfältig mit 10-procentiger, wässriger Kalilauge auswaschen, um alle Oxalsäure zu entfernen, sonst mischt sich später Quecksilberoxalat bei. Der Rückstand wird mit 30-procentiger Salpetersäure bei Zimmertemperatur extrahirt und die filtrirten Auszüge werden mit viel Wasser gefällt. Der weisse Niederschlag wird beim Stehen krystallinisch und lässt sich mit 2-procentiger Salpetersäure vollkommen auswaschen. Er darf von Kalilauge nur ganz schwach gelblich gefärbt werden, anderenfalls ist er noch mit Mercuroxalat verunreinigt.

$(\text{NO}_3.\text{Hg})(\text{Hg}.\text{OH})_2:\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$. Ber. Hg 79.68, C 3.18, H 0.40, N 1.86.
Gef. » 80.02, » 3.15, » 0.66, » 2.31.

Diese Säure wird in einer späteren Mittheilung noch ausführlich beschrieben werden, hier genügt der Nachweis, dass sie thatsächlich Essigsäure enthält. Dieses geschah durch Zersetzen mit Cyankalium, Fällen des Quecksilbers als Sulfid, Eindampfen in einer Kohlensäureatmosphäre, Extrahiren mit heissem Alkohol und Verdampfen des Filtrates. Das so isolirte Kaliumacetat wurde in das charakteristische Silbersalz der Essigsäure übergeführt.

Die hier isolirte Form der Trimercuriessigsäure ist in verdünnter Kalilauge unlöslich, ähnlich wie die Hauptmenge der aus Quecksilberoxyd, essigsaurem Natrium und Alkali entstehenden Dimercuriessigsäure³⁾. Aber wie von dieser giebt es auch von jener

¹⁾ K. A. Hofmann, diese Berichte 31, 2212.

²⁾ NB. Methylalkohol bei Gegenwart von Kalilauge giebt mit gelbem Quecksilberoxyd keine Kohlenstoffquecksilberverbindung.

³⁾ K. A. Hofmann, diese Berichte 32, 370 ff.

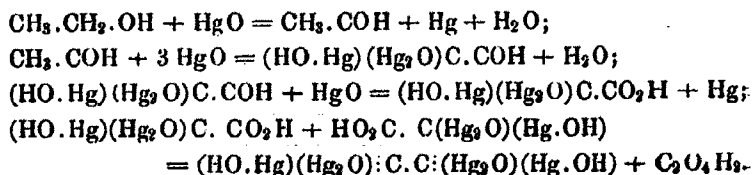
ein alkalilösliches Isomeres. Dieses ist in den ursprünglichen, wässrig-alkalischen Auszügen in sehr kleiner Menge enthalten und wird am besten aus fertigem Trimercuraldehyd durch Kochen mit Alkalilauge¹⁾ in Gegenwart von Quecksilberoxyd dargestellt. Aus dem farblosen Filtrate fällt man durch verdünnte Salpetersäure das weisse Nitrat $(\text{NO}_3.\text{Hg})(\text{Hg}.\text{OH})_2\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$; dieses reinigt man durch Lösen in kalter, verdünnter Kalilauge und nochmaliges Fällen mit wenig überschüssiger Salpetersäure.

$(\text{NO}_3.\text{Hg})(\text{Hg}.\text{OH})_2\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$. Ber. Hg 79.68. Gef. Hg 79.37.

Der dunkle Rückstand des alkalischen Auszuges enthält metallisches Quecksilber und ein Gemisch des Mercarids $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_4\text{H}_2$ mit der alkalilöslichen Form der Trimercuriessigsäure. Diese wird in 30-procentiger Salpetersäure gelöst und mit Wasser gefällt. Beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge geht sie dann über in das Mercarid.

In Gemeinschaft mit Hrn. W. Bosch habe ich die beiden Trimercuriessigsäuren aus Quecksilberoxyd und Essigsäureanhydrid in guter Ausbeute erhalten. Die ausführliche Beschreibung folgt später; hier will ich nur die Ueberführung in das Mercarid erwähnen. Die alkalilösliche Form geht bei mehrstündigem Erwärmen mit Natriumäthylat und Sprit theilweise über in die alkalilösliche Säure, theilweise aber wird sie gespalten in die Base $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_4\text{H}_2$ und Oxalsäure. Diese wurde im Filtrat nachgewiesen. Auch in einer wässrigen Alkalischemelze bei 110° erfolgt die Spaltung in diesem Sinne. Durch Permanganat in alkalischer Flüssigkeit wird Kohlensäure entzogen und das Mercarid $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_4\text{H}_2$ gebildet. Am glattesten aber entsteht dieses beim Erhitzen der Trimercuriessigsäuren mit Quecksilberoxyd und Alkalilauge.

Nach dem Vorhergehenden kann man dem aus Quecksilberoxyd, Sprit und Wasser bereiteten Reaktionsgemisch einen quecksilbersubstituirten Aldehyd und Trimercuriessigsäure entziehen. Oxalsäure ist in den ersten alkalischen Auszügen vorhanden. So können wir den Bildungsvorgang durch folgende Gleichungen darstellen.



Die Oxalsäure wird natürlich von dem anwesenden Alkali gebunden.

¹⁾ cf. diese Berichte 31, 2217.

Bei der Bildung der Base $C_2Hg_6O_4H_2$ aus Alkohol wird also dessen Methylgruppe substituiert, die Carbinolgruppe oxydirt und schliesslich durch Alkali fortgenommen, sodass die Reste $(HO.Hg)(Hg_2O):C$. zu zweien zusammentreten zu einem vollkommen substituirten Aethan. Der erste Theil der Reaction hat überraschende Aehnlichkeit mit der Einwirkung von Chlor auf Alkohol, wobei Aldehyd, Acetal und schliesslich Trichloracetal entstehen.

Es kann nicht Wunder nehmen, dass Methylalkohol und Glycerin mit Quecksilberoxyd und Alkali nur oxydirt und nicht zu Quecksilberkohlenstoffverbindungen substituiert werden; denn nach allen meinen Erfahrungen kann das Quecksilber bei Gegenwart von Alkali nur an Kohlenstoffatome sich festbinden, die keinen elektronegativen Substituenten, wie z. B. Sauerstoff, enthalten.

Die Entstehung des Mercarids $C_2Hg_6O_4H_2$ aus Propylalkohol und Aldehyd, aus Allyl-, Butyl- und Amyl-Alkohol verläuft wahrscheinlich in einer ähnlichen Weise, wie sie vorhin beim Alkohol nachgewiesen werden konnte. Ich habe aber eingangs schon mitgetheilt, dass auch Rohrzucker, Stärke und Cellulose mit Quecksilberoxyd und Alkali unsere Base $C_2Hg_6O_4H_2$ liefern, obwohl sie doch nur Kohlenstoffatome enthalten, die mit Sauerstoff verbunden sind.

Man wird sich jedoch erinnern, dass aus Dextrose und auch aus Lävulose mit Kalkmilch Saccharinsäure entsteht, die eine Methylgruppe enthält, mithin durch Quecksilber dreifach substituirbar ist. Der übrige Theil des Moleküls wird unter Oxydation entfernt und zwar wie es scheint stufenweise; denn ich konnte in Gemeinschaft mit Hrn. J. Sand Zwischenproducte isoliren.

Kartoffel-Stärke wurde mit methylalkoholischem Kali und gelbem Quecksilberoxyd mehrere Stunden lang erhitzt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und mit 20-procentiger Salpetersäure bei ca. 35° extrahirt. Zurück blieb das Nitrat der Base $C_2Hg_6O_4H_2$. Die salpetersauren Auszüge wurden mit Wasser gefällt und mit 2-procent. Salpetersäure gewaschen. Das so erhaltene weisse Pulver giebt mit Kalilauge oder Soda beim Kochen eine gelbe Base, mit Jodkalium ein gelbes Jodid, mit Cyankalium erfolgt Auflösung und Spaltung. Durch Kochen mit Quecksilberoxyd und Alkalilauge wird die Base $C_2Hg_6O_4H_2$ gebildet.

$C_2Hg_2(NO_3)_2O_2H_6$. Ber. Hg 74.63, C 6.71, N 2.61, H 1.12.
Gef. » 74.68, » 6.66, » 1.99, » 0.73.

Der aus Rohrzucker in derselben Weise dargestellte Körper zeigte ein ähnliches qualitatives Verhalten, hatte aber eine andere Zusammensetzung:

$C_2Hg_4(NO_3)_2O_6H_6$. Ber. Hg 80.00, C 3.60, N 1.4, H 0.60.
Gef. » 79.63, » 3.60, » 1.5, » 0.45.

Das Mercarbid $C_2Hg_6O_4H_2$ und seine Abbauproducte,
 $C_2Hg_4X_2$ und $C_2H_4Hg_2X_2$.

Die Bezeichnung Mercarbid schlage ich vor für alle die Substanzen, welche eine oder mehrere, vollkommen durch drei Quecksilberatome substituirte Methylgruppen enthalten. Unsere Base $C_2Hg_6O_4H_2$ ist das Mercarbid des Aethans, die Trimercuriessigsäure, $(HO.Hg)(Hg_2O):C.CO_2H$, das Mercarbid der Essigsäure, das Einwirkungsproduct von Acetylen auf heisse Quecksilbernitratlösung ist das Mercarbid des Acetaldehyds¹⁾, $(HO.Hg)(Hg_2O):C.CO.H$.

Drei besonders ausgeprägte Eigenschaften besitzt unser Mercarbid $C_2Hg_6O_4H_2$, nämlich eine ganz ausserordentliche Beständigkeit gegen wässrige Reagentien, eine ausgesprochene Basennatur und die ganz unerwartete Fähigkeit, bei höherer Temperatur äusserst heftig zu explodiren.

Die Beständigkeit gegen heisse, concentrirte Laugen und Säuren, gegen starke Oxydationsmittel, wie Permanganat, Chromsäure, unterchlorig- und unterbromigsaure Alkalien, selbst gegen Königswasser (bei kurzer Einwirkung), gegen Reductionsmittel, wie schweflige Säure, Hydroxylamin und auch verdünnte Hydrazinlösung, genügt allein schon, um dieses Mercarbid von allen mir bekannten organischen Quecksilberverbindungen zu unterscheiden. Die beiden Kohlenstoffatome sind gegen alle Reagentien geschützt durch die mit ihnen verbundenen und sie umgebenden Quecksilberatome. Diese wieder sind aussen mit Sauerstoff und Hydroxylgruppen verbunden, die zwar mit Säuren sich salzbildend bethätigen können, aber den Kohlenstoffkern vor Oxydationsmitteln schützen. Durch höhere Temperatur wird Wasser abgespalten und ein orangerother Körper gebildet, vermuthlich $C_2Hg_4O_2$. Dieser ist einer rapiden explosiven Umlagerung fähig; dabei wird der Kohlenstoff verbrannt und Quecksilber als Metall verdampft.

Früher²⁾ habe ich die Möglichkeit erwogen, ob dieses Mercarbid $C_2Hg_6O_4H_2$ sich vielleicht vom Methan ableitete und ihm die analytisch fast identische Formel $HC:(Hg_2O)(Hg.OH)$ zukomme. Aber diese wird schon nach dem vorher beschriebenen Bildungsprocess kaum haltbar und lässt sich vollkommen widerlegen durch den Vergleich mit dem Jodid $CH(HgJ)_3$. Dieses erhielt Sakurai³⁾ aus alkoholischem Jodoform und Quecksilber. Wir liessen zu seiner Darstellung Quecksilberoxydul mit einer ätherischen Jodoformlösung längere Zeit stehen. Das erhaltene gelbe Jodid entsprach der Formel $CH(HgJ)_3$, war aber durch wässriges Jod leicht zersetzlich in Jodoform und Quecksilberjodid. Beim Kochen mit Alkalien fand Zer-

¹⁾ K. A. Hofmann, diese Berichte 31, 2783.

²⁾ Diese Berichte 31, 2217.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 89, 488.

setzung statt, ohne dass unser Mercarbid $C_7Hg_6O_4H_2$ nachzuweisen war. Von diesem erhielten wir das Jodid $C_7Hg_6J_6$ bei einem Versuche, der zum Zwecke organischer Synthesen ausgeführt wurde, der aber recht deutlich die enorme Beständigkeit unserer Verbindung zeigt.

Die Base $C_7Hg_6O_4H_2$ wurde mit Jodäthyl (6 Mol. auf 1 Mol. Mercarbid) in Aether 60 Stunden lang auf 90° erhitzt. Der intensiv rothstichig gelbe, krystallinische Rückstand blieb beim Auswaschen mit Jodkaliumlösung, verdünnter Salpetersäure, Wasser, Alkohol und Aether unverändert und wurde vacuumtrocken analysirt.

Analyse für $C_7Hg_6J_6$:

Ber. Hg 60.58, J 38.31, C 1.21, H — .

Gef. » 60.85, » 37.81, » 1.29, » 0.08.

Zur Quecksilber- und Jod-Bestimmung musste die Zersetzung durch Glühen mit Kalk bewirkt werden.

Ich mache darauf aufmerksam, dass diese völlig einheitliche, nach ihrer Herkunft und nach ihrem Verhalten wohlcharakterisirte Substanz nächst dem Quecksilberjodoform, $CHHg_2J_3$, die kohlenstoffärmste Verbindung ist, die wir kennen.

Bei ihrer Darstellung aus der Base $C_7Hg_6O_4H_2$ und Jodäthyl wurde dieses zersetzt in Jodwasserstoff und nicht näher untersuchte flüchtige Substanzen.

Die Fähigkeit der Base, aus Halogenverbindungen Säuren aufzunehmen, ist sehr bedeutend, sodass z. B. wässrige Lösungen von Chlor-, Brom- oder Jod-Kalium schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise zersetzt werden unter Bildung von Aetzkali und dem betreffenden basischen Salz; z. B. liess ich 20 g Bromkalium, gelöst in 200 g Wasser, mit 2 g Base vier Wochen lang bei Zimmertemperatur unter zeitweisem Durchschütteln stehen. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether hatte die Substanz einen Gehalt von 88.04 pCt. Quecksilber und 5.43 pCt. Brom.

Lässt man eine Bromkaliumlösung von der angegebenen Concentration bei 80° einwirken, so tritt alsbald stark alkalische Reaction auf. Setzt man das Erhitzen unter öfterem Ersatz der Bromkaliumlösung 5 Stdn. lang fort, so hinterbleibt ein intensiv gelbes Pulver mit 81.82 pCt. Quecksilber und 13.90 pCt. Brom.

Aus einer heissen Chlorkaliumlösung (1:10) nahm die Base bei längerem Erhitzen 6.64 pCt. Chlor auf, dies entspricht annähernd einem Chlorid von der Formel $C_7Hg_6O_2Cl_2$. Heisse Jodkaliumlösung färbt das Pulver lebhaft orangegelb, wobei ein basisches Chlorid entsteht mit 79.55 pCt. Quecksilber und 10.38 pCt. Jod.

Wie ich früher¹⁾ mittheilte, geht das Mercarbid $C_7Hg_6O_4H_2$ beim längeren Erhitzen mit starker Salzsäure in das sauerstofffreie Chlorid

¹⁾ Diese Berichte 31, 1907.

$C_2Hg_6Cl_6$ über; bei Zimmertemperatur werden durch 10-procentige Salzsäure nur die zwei Hydroxylgruppen gegen Chlor ersetzt, und es entsteht ein Salz von der Formel $C_2Hg_6O_2Cl_2$, also dieselbe Verbindung, wie sie aus der Base und heisser Chlorkaliumlösung entstand.

Ueberschüssige Natriumbisulfidlösung liefert bei gewöhnlicher Temperatur eine hellgelbe Substanz, die am Lichte leicht grau wird, viel schweflige Säure und 4.905 pCt. Natrium enthält. Wahrscheinlich ist dies das Natriumsalz einer Säure, die aus dem Mercarbid und schwefliger Säure besteht; denn man erhält nach dem Erwärmen mit Salpetersäure und dann mit Natronlauge wieder die als Ausgangsmaterial verwendete Base zurück.

Ueberschüssige Natriumbisulfidlösung liefert bei gewöhnlicher Temperatur eine hellgelbe Substanz, die am Lichte leicht grau wird, viel schweflige Säure und 4.905 pCt. Natrium enthält. Wahrscheinlich ist dies das Natriumsalz einer Säure, die aus dem Mercarbid und schwefliger Säure besteht; denn man erhält nach dem Erwärmen mit Salpetersäure und dann mit Natronlauge wieder die als Ausgangsmaterial verwendete Base zurück.

Bekanntlich sind die meisten Salze des Quecksilbers im Stande, sich mit Ammoniak zu beständigen Verbindungen zu vereinigen; es erschien nun interessant, zu untersuchen, wie sich unsere Base und deren Salze gegen Ammoniak verhielten, da hier das Quecksilber mit einer Valenz an Kohlenstoff, mit der anderen an Sauerstoff resp. Halogen gebunden ist.

Die freie Base nimmt kein Ammoniak auf, sie bleibt ganz unverändert, die Salze aber, z. B. das Nitrat und die Chloride, liefern damit beständige Verbindungen.

Das Nitrat, $C_2Hg_6O_2(NO_3)_2$, wurde mit einer Lösung von Ammonnitrat in Ammoniak 6 Stdn. lang bei 30° digerirt, dann mit Ammoniakwasser gewaschen. Die vacuumtrockne Substanz entsprach der Formel $C_2Hg_6O_2(NH_3)_2(NO_3)_2$.

Analyse für $C_2Hg_6O_2N_4H_6$:

Ber. Hg 84.86, N 3.96.

Gef. » 84.81, » 3.76.

Das Chlorid, $C_2Hg_6O_2Cl_2$, lieferte durch sechsstündiges Digeriren mit einer Lösung von Salmiak in Ammoniakwasser bei 40° und darauffolgendes Waschen mit Ammoniaklösung ein gelbstichig weisses Pulver von der Formel $C_2Hg_6O_2(NH_3)_2Cl_2$.

Ber. Hg 88.17, Cl 5.22, N 2.05.

Gef. » 88.38, » 5.64, » 1.87.

In meiner ersten Mittheilung habe ich schon darauf aufmerksam gemacht, dass das gelbe Mercarbid $C_2Hg_6O_2H_2$ beim Erhitzen über 200° sich dunkelorange färbt und dann äusserst heftig explodirt. Neuerdings beobachtete ich, dass Mengen von 1—2 g auch schon beim Siedepunkt des Anilins (183°) nach ca. 10 Minuten zur Explosion kommen, wobei sich die Wirkung fast ausschliesslich auf die Unter-

lage äusserte. In einem Falle war das Kupferblech des Erhitzungsapparates nur an der Stelle ausgebaucht, wo die Substanz gelegen hatte.

Im Toluolbade geht die Zersetzung ruhig vor sich, wobei 4.18 g Substanz in je 48 Stdn. ziemlich constant 0.008 g verloren, bis schliesslich nur noch eine winzige Menge eines nicht näher untersuchten Zersetzungsproductes zurückblieb.

Bei 99° verloren 1.474 g Substanz in 48 Stdn. je 0.0087 g; im Xylolbade aber bei 140° betrug der Verlust von 0.8 g Substanz für 48 Stdn. je 0.059 g. Ich werde die Versuche über die Zersetzung dieses Körpers fortführen, um die Beziehung zwischen der Temperatur und der Geschwindigkeit des Zerfalls festzustellen.

Die grosse Beständigkeit des Mercarbid $C_2Hg_6O_4H_2$ geht hervor aus dem Verhalten gegen Schwefelwasserstoff in neutraler und in stark saurer Flüssigkeit. Es gelingt selbst bei 20-stündigem Erhitzen nicht, das Quecksilber als Sulfid abzuspalten.

Zwar bildet sich schon bei Zimmertemperatur ein weisses Sulfid, aber aus diesem entsteht nach dem Behandeln mit Chlorwasser, Salpetersäure und Natronlauge wieder das Ausgangsmaterial $C_2Hg_6O_4H_2$.

Ber. Hg 98.02, C 1.86, H 0.15.

Gef. » 98.47, » 1.84, » 0.20.

Hydrazinhydrat reducirt Quecksilberoxyd sehr schnell, wirkt aber auf unser Mercarbid nur langsam ein; zur Zersetzung hielt ich das Gemisch von 0.5651 g Sbst. mit 20 g einer 30-procentigen Hydrazinhydratlösung 4 Stdn. lang im Sieden. Es wurden 42.4 ccm Gas entwickelt bei 19° und 720 mm.

Wenn die Zersetzung nach der Gleichung¹⁾:



vor sich geht, dann entstehen aus 0.5651 g Sbst. 33.98 ccm Stickstoff und 11.3 ccm Aethan, also im Ganzen 45.28 ccm Gas. In Anbetracht der Schwierigkeit, mit der die Zersetzung erfolgt, erscheint mir der Unterschied zwischen dem theoretischen und dem gefundenen Werthe nicht bedeutend.

K. A. Hofmann und E. Eichwald:

Abbau des Mercarbid zu dem Cyanid $C_2Hg_4C_2N_2$ und dem Chlorid $C_2Hg_2Cl_2H_4$.

Cyankalium zersetzt weitaus die meisten Kohlenstoffquecksilberverbindungen unter Bildung von Quecksilbercyanid. Unser Mercarbid, am besten geht man vom Nitrat aus, bildet zunächst ein ziemlich beständiges Cyanid; erst nach längerem Kochen mit überschüssiger

¹⁾ Diese Berichte 31, 1905.

und öfters erneuter Cyankaliumlösung tritt ein Theil des Quecksilbers aus, und es entsteht das intensiv gelbe Cyanid $C_2Hg_4(CN)_2$, das sich vom Ausgangsmaterial durch sein geringeres spec. Gewicht unterscheidet. Die vacuumtrockene Substanz wurde neuerdings analysirt.

$C_2Hg_4(ON)_2$. Ber. Hg 91.32, N 3.19.

Gef. » 91.53, » 3.37.

Dieses Cyanid verpufft beim Erhitzen, aber nicht heftig. Mit Ammoniak verbindet es sich nicht, Cyankalium scheint nicht weiter darauf einzuwirken. Die Constitution habe ich schon früher¹⁾ vom Aethan abgeleitet, indem ich annahm, dass zwei Quecksilberatome vier Atome Wasserstoff und zwei Cyanquecksilbergruppen, $NC.Hg$, die zwei noch übrigen Wasserstoffatome ersetzen:



Diese Formel findet eine wichtige Stütze in den Resultaten, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Eichwald neuerdings erhielt. Wir konnten zunächst feststellen, dass die beiden Cyangruppen gegen Schwefelwasserstoffreste ersetzbar sind. Das Cyanid wurde in 15-procentiger Salpetersäure bei 20° gelöst und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der weisse Niederschlag hatte nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether und nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure die Zusammensetzung:

$C_2Hg_4S_2H_2$. Ber. Hg 89.88, C 2.70, S 7.19, H 0.22.

Gef. » 89.27, » 3.02, » 7.08, » 0.87.

Wiewohl die Quecksilberkohlenstoffbindungen unserer Substanz gegen Schwefelwasserstoff und Cyankalium beständig sind, greift Salzsäure, namentlich in der Hitze, energisch an. Das Cyanid wurde mit heisser, 10-procentiger Salzsäure wiederholt extrahirt und das weisse Pulver vacuumtrocken analysirt.

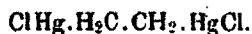
$C_2Hg_4Cl_2H_2$. Ber. Hg 82.66, Cl 14.65.

Gef. » 83.02, » 14.81.

Dieses Chlorid kann nur ein durch vier Chlorquecksilbergruppen substituirtes Aethan sein mit symmetrischer Vertheilung der Substituenten:



Die Salzsäure hat also die beiden Cyangruppen gegen Chlor ersetzt und die zwei im Cyanid doppelt an Kohlenstoff gebundenen Quecksilberatome, $(CN.Hg)(Hg)C.C(Hg)(Hg.ON)$, aufgerichtet und ihren Wasserstoff an den Kohlenstoff treten lassen. Die Lostrennung zweier Quecksilberatome erfolgt beim Kochen mit starker Salzsäure. Es entweicht dann das flüchtige, sehr stark riechende und giftige Chlorid:



¹⁾ Diese Berichte 31, 1908.

Zur Darstellung wurde das Cyanid $C_7Hg_2(CN)_2$ mit rauchender Salzsäure in einem Fractionirkölbchen gekocht, bis nach wiederholtem Zusatz der Säure fast aller Rückstand in Lösung gegangen war. In Kölbchen blieb Quecksilberchlorid zurück, im Kühler und in der Vorlage krystallisirten farblose, rechteckige Blätter mit kaum wahrnehmbarer Doppelbrechung und äusserst intensivem, entfernt an Blausäure erinnerndem Geruch.

Diese Substanz ist schon bei Zimmertemperatur sehr flüchtig, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und kann aus Letzterem gut umkrystallisirt werden. Der Schmp. liegt bei 173° .

$C_7H_4Hg_2Cl_2$. Ber. Hg 80,16, C 4,81, H 0,80, Cl 14,23.
Gef. » 79,85, » 4,73, 5,05, » 1,35, » 13,94.

Stickstoff war nicht vorhanden, die Chlorbestimmung geschah nach der Carius-Methode. Der Versuch, das jedenfalls zu Grunde liegende Aethan frei zu machen, gelang nicht, da selbst bei längerem Kochen mit überschüssiger concentrirter Hydrazinlösung fast alles Chlorid unzersetzt abdestillirte.

Das Chlorid ist in Wasser sowohl für sich als auch bei Anwesenheit von Säuren oder Alkalien ziemlich leicht löslich, sodass bei der Darstellung erhebliche Mengen in der destillirten salzsauren Flüssigkeit bleiben. Aus dieser fällt durch Jodkalium ein krystallinisches Jodid in feinen, weissen Nadelchen. Dieses wird von verdünnten kalten Säuren nicht angegriffen, löst sich aber in Natronlauge und in Ammoniakwasser; aus diesen Lösungen wird es durch Salzsäure wieder krystallinisch abgeschieden. Aus Alkohol und Aether kann man das Jodid in quadratischen, optisch inactiven Platten erhalten.

Ueberschüssige Jodkaliumlösung nimmt etwas von dem Jodide auf, unter der Einwirkung des Sonnenlichtes wird das Quecksilber theilweise als Mercurijodid abgespalten.

Schwefelwasserstoff fällt aus der salzsauren Lösung ein weisses Sulfid, das sich in 20-procentiger, kalter Salpetersäure nicht auflöst, aber aus Alkohol in weissen Krystallen erhalten werden kann.

Das Arbeiten mit diesen Aethandimercurisalzen, $C_7H_4Hg_2X_2$, ist erschwert durch ihre Flüchtigkeit, den äusserst starken, unangenehmen Geruch und ihre giftigen Eigenschaften; doch werden wir uns bemühen, die freie Base, $C_7H_4Hg_2(OH)_2$, resp. deren Anhydrid darzustellen.

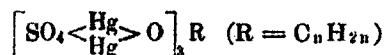
216. K. A. Hofmann und Julius Sand: Ueber das Verhalten von Mercurisalzen gegen Olefine.

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

(Eingegangen am 28. April.)

Wie ich früher¹⁾ ausführlich mitgetheilt habe, wirkt Acetylen auf Mercurinitrat und Mercurisulfat in der Weise ein, dass unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser zweifach oder dreifach durch Quecksilber substituierter Aldehyd entsteht. Neuerdings haben wir die Olefine, nämlich Aethylen, Propylen und Butylen, sowie die ungesättigten sauerstoffhaltigen Verbindungen Allylkohol, Mesityloxyd und Phoron in ihrem Verhalten gegen Mercurisalze näher untersucht.

Die Einwirkung der Olefine auf Mercurisulfat-Lösung hat Denigès²⁾ bereits untersucht. Mit Aethylen konnte er keine Verbindungen erzielen, dagegen gaben Propylen, Butylen und Amylen intensiv gelbe Fällungen, die der allgemeinen Formel



entsprechen.

Danach fasst Denigès diese Substanzen als Molekularverbindungen auf, ohne sich über den näheren Zusammenhang von Mercurisalz und Olefin eine klare Vorstellung zu bilden.

Wir haben aus den gelben Sulfatniederschlägen mit Alkalilauge keine alkalilöslichen, quecksilberhaltigen Stoffe bekommen. Mit Säuren entstanden Mercurosalze und aldehydähnliche Verbindungen.

Diese von Denigès dargestellten Substanzen sind demnach verschieden von den wohl krystallisirten Verbindungen, die wir hier beschreiben werden.

Aus Aethylen, Propylen, Isobutylen erhielten wir Quecksilbersalze, die auf 1 Molekül Kohlenwasserstoff nur 1 Atom Quecksilber und an diesem noch ein Aequivalent der bei der Reaction anwesenden Säure enthalten.

Von dieser scheint es nun abzuhängen, ob der Quecksilberkohlenwasserstoff bleibt, oder ob er unter Wasseraufnahme in substituirte Alkohole und Aether übergeht.

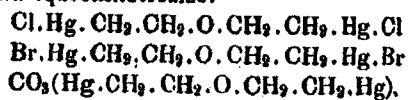
¹⁾ Diese Berichte 81, 2212 u. 31, 2783.

²⁾ Ann. Chim. Phys. 18, 332—432. Bull. soc. chim. 1898, I, 494.

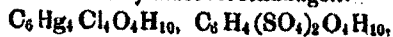
Vom Aethylen leiten sich ab:

1. Aethenquecksilbersalze $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 : \text{CH. Hg. J} \\ \text{CH}_2 : \text{CH. Hg. NO}_3, \\ \text{CH}_2(\text{OH}). \text{CH}_2. \text{Hg. Cl} \\ \text{CH}_2(\text{OH}). \text{CH}_2. \text{Hg. Cl} + \text{HgCl}_2 \end{array} \right.$
2. Aethanolquecksilbersalze $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2(\text{OH}). \text{CH}_2. \text{Hg. Br} \\ \text{CH}_2(\text{OH}). \text{CH}_2. \text{Hg. Br, NH}_3 \\ \text{CH}_2(\text{OH}). \text{CH}_2. \text{Hg. SH} \\ [\text{CH}_2(\text{OH}). \text{CH}_2. \text{Hg}]_2 \text{S}, \end{array} \right.$

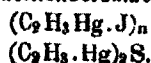
3. Aethylätherquecksilbersalze:



und die complicirteren Aethylätherverbindungen:



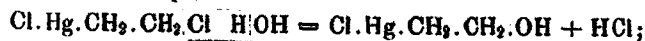
4. polymere Aethenquecksilbersalze:



Alle diese Substanzen wurden aus Aethylen, niemals aber aus Alkohol oder Aether erhalten. Auf Grund unserer zahlreichen Versuche, Quecksilber in organische Verbindungen einzuführen, sind wir überhaupt zu der Ansicht gelangt, dass Quecksilbersalze den an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff nicht direct ersetzen können, sondern dass die Mercurisalze oder das Quecksilberoxyd sich an vorhandene oder vorübergehend entstehende Doppelbindungen anlagern; dann kann secundär Austritt von Säure oder Wasser erfolgen, und so entstehen die indirecten Substitutionsproducte.

Z. B. dissociirt das Quecksilberchlorid stufenweise in die Ionen ClHg^+ und Cl^- ; diese lagern sich an das Aethylen an und bilden $\text{Cl. Hg. CH}_2. \text{CH}_2. \text{Cl}^+$. Hieraus kann Salzsäure abgespalten werden und so Aethenquecksilberchlorid, Cl. Hg. CH:CH_2 , entstehen. Diese Form ist beständig beim Jodid und Nitrat (cf. 1. der Tabelle). Oder das substituirte Aethen polymerisirt sich zu den unter 4. aufgezählten Stoffen.

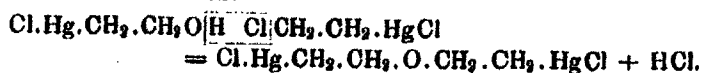
In der Mehrzahl der Fälle tritt aber Hydrolyse ein. Ist diese vollständig, so erhält man die Aethanolsalze, d. h. substituirte Alkohole nach dem Beispiel:



hierher gehören die unter 2. stehenden Verbindungen.

¹⁾ Dieses primäre Product entspricht den längst bekannten Aethylenverbindungen: $\text{C}_2\text{H}_4\text{FeCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{JrCl}_2$. Cf. Kachler, diese Berichte 2, 510; Birnbaum, Ann. d. Chem. 145, 69; Chojnacky, Zeitschr. f. Chemie 1870, 421; Sadtler, Bull. soc. chim. 17, 54.

Findet die Hydrolyse zunächst nur theilweise statt, dann kann das Aethanolsalz mit dem primären Anlagerungsproduct einen substituirtten Aether liefern:

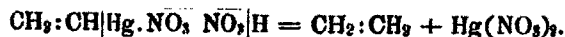


Das sind die Aethersalze der Rubrik 3 in unserer Tabelle.

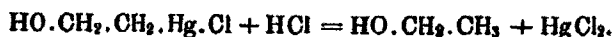
Alle diese Salze sind mannigfaltiger Umsetzungen fähig und bilden beständige Sulfide, sodass man die Kohlenstoffquecksilberbindung auch in dieser Körperklasse als stabil ansehen muss. Bei der enormen Beständigkeit des Chlormercarbids $\text{Cl}_2\text{Hg}_2\text{C}_2$ von K. A. Hofmann¹⁾, des Aethylquecksilberchlorids $\text{ClHg.C}_2\text{H}_5$ von Buckton²⁾ und des symmetrischen Aethandiquecksilberchlorids $\text{Cl.Hg.CH}_2.\text{CH}_2.\text{Hg.Cl}$, das K. A. Hofmann und E. Eichwald kürzlich darstellten, sollte man erwarten, dass auch die Verbindungen der vorstehenden Tabelle das Quecksilber fest am Kohlenstoff gebunden enthalten.

Aber dennoch zersetzen starke Säuren, zumal Salzsäure, alle hier beschriebenen, aus Aethylen dargestellten Salze sehr leicht in Mercurisalz und Aethylen.

Bei den wasserfreien Verbindungen der Tabelle unter 1. und 4. ist man wohl geneigt, anzunehmen, dass die Quecksilberkohlenstoffbindung doch nicht so beständig sei, als es nach dem Vorhergehenden schien, und dass einfach die Säure primär zersetzt nach folgendem Schema:



Aber auch die Alkohol- und die Aether-Derivate der Rubriken 2 und 3 liefern mit starken Säuren in verdünnter wässriger Lösung quantitativ Aethylen und Mercurisalz. Löst die Säure wirklich primär die Kohlenstoffquecksilberbindung, dann müsste hier Alkohol oder Aether entstehen nach dem Schema:



Dass in unseren sauerstoffhaltigen Salzen 2 und 3 nicht Krystallwasser, sondern Constitutionswasser vorliegt, dass es sich also wirklich um Alkohol- und Aether-Derivate handelt, folgt daraus, dass weder im Vacuum über Schwefelsäure, noch bei 100° Wasser entweicht. Auch lassen sich die Aethanolsalze aus absolutem Alkohol unverändert umkrystallisiren.

Da unter der Einwirkung von Säuren nur Aethylen entsteht, und zwar unter Bedingungen, unter denen Alkohol oder Aether nicht verändert werden (nämlich kurzes Erwärmen in verdünnter, saurer, wässriger Lösung auf ca. 30°), so kann der Angriff der Säure nicht auf

¹⁾ Diese Berichte 31, 1907.

²⁾ Ann. d. Chem. 109, 219 u. 111, 60.

einer primären Lostrennung des Quecksilbers vom Kohlenstoff beruhen.

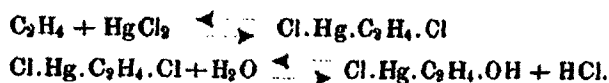
Sehr einfach erklären sich all' diese Verhältnisse, wenn man bedenkt, dass die Gruppen $X\text{Hg}$ nur halbseitig gesättigtes Quecksilber enthalten, mithin noch schwach basisirenden Einfluss äussern können.

Im Chlorid $\text{Cl.Hg.CH}_2\text{.CH}_2\text{.OH}$ ist dadurch die alkoholische Hydroxylgruppe verhältnissmässig leichter beweglich und gegen starke Säuren reaktionsfähig geworden. Salzsäure liefert zunächst das Chlorid $\text{Cl.Hg.CH}_2\text{.CH}_2\text{.Cl}$ und dieses zerfällt rückwärts in Cl_2Hg und $\text{CH}_2\text{:CH}_2$.

Diese Reaction ist umkehrbar, es hängt von der Temperatur, dem Druck und der Concentration der Componenten ab, in welchem Verhältnisse die Bildung der Anlagerungsverbindung $\text{Cl.Hg.CH}_2\text{.CH}_2\text{.Cl}$ zu ihrem Zerfall steht.

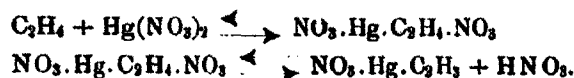
Weiterhin ist denn auch die Hydrolyse umkehrbar, indem je nach der Menge der freien Säure das secundäre Aethanolsalz $\text{Cl.Hg.CH}_2\text{.CH}_2\text{.OH}$ überwiegt oder wieder rückwärts in das primäre Anlageproduct verwandelt wird.

Das Schema ist danach:



In ganz ähnlicher Weise lässt sich die Bildung der Aethersalze und ihre Zersetzung durch starke Säuren auffassen.

Die wasserfreien Aethylenverbindungen endlich, z. B. das Nitrat $\text{NO}_3\text{.Hg.CH:CH}_2$, können die Säure, die sie bei ihrer Bildung aus den primären Anlagerungsproducten abspalteten, bei erhöhter Concentration dieser Säure wieder aufnehmen und so die primären Verbindungen $\text{NO}_3\text{.Hg.CH}_2\text{.CH}_2\text{.NO}_3$ und schliesslich deren Componenten, Mercurisalz und Aethylen, wiedergeben. Auch hier ist der ganze Vorgang umkehrbar nach dem Schema:



Aethanolmercurisalze.

Aethylen fällt nach mehrstündigem Einleiten in eine nicht ganz gesättigte, wässrige Quecksilberchlorid-Lösung dünne, glänzende, doppelbrechende Lamellen von der complicirten Zusammensetzung:



Nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur mischen sich dann grössere Krystalle bei, die bis zu 3 mm lange Spiesse von starkem Glanze darstellen. Diese werden durch Schlämmen von den

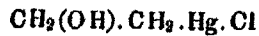
feinen Lamellen getrennt und dann aus Spirit umkrystallisirt. So erhält man schön glänzende, vollkommen reine Platten von der Formel



Ber. Hg 72.53, Cl 19.31, C 4.35, H 0.91.

Gef. » 72.47, » 19.65, » 5.11, » 1.28.

Dass hier ein Doppelsalz vorliegt, geht daraus hervor, dass mit Kalilauge die eine Hälfte des Quecksilbers als Quecksilberoxyd gefällt wird, während die andere in die alkalische Lösung übergeht und daraus durch Kohlensäure als einfaches Aethanolderivat



abgeschieden werden kann.

Cyankalium und auch Säuren, namentlich Salzsäure, aber nicht Essigsäure, zersetzen unter Aethylenentwicklung; das mit leuchtender Flamme brennbare Gas wurde von Bromwasser vollständig absorbiert, gab aber mit ammoniakalischer Silber- oder Cuprosalz-Lösung keinen Niederschlag.

Viel Wasser löst das Doppelsalz $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Cl} + \text{HgCl}_2$ auf. Durch Schwefelwasserstoff wird allmählich alles Quecksilber als Sulfid gefällt; im Filtrate ist dann Alkohol vorhanden.

Die Ausbeute an diesem Chlorid ist sehr schlecht, da nothwendigerweise Salzsäure frei wird, diese aber rückwärts zersetzend wirkt.

Doch konnten wir aus alkalischen Quecksilber-Lösungen, z. B. Nessler'schem Reagens oder Quecksilberoxyd unter Kalilauge, mit Aethylen keine Verbindungen erhalten. Wenn man aber während des Einleitens die abgespaltene Säure von Zeit zu Zeit neutralisirt, so kann man schliesslich alles Quecksilber in alkalische Lösung überführen.

Am besten wird folgendermaassen gearbeitet: Mercurinitrat-Lösung wird mit Kalilauge versetzt, bis ein weisser Niederschlag von basischem Salz bestehen bleibt. Beim Zuleiten von Aethylen tritt dann in wenigen Minuten wieder klare Lösung ein. Man giebt wieder Kalilauge hinzu, bis zum bleibenden Niederschlag und löst diesen durch erneutes Einleiten von Aethylen, bis zuletzt die Flüssigkeit alkalisch reagirt.

Auch gesättigte Mercuriacetat-Lösung absorbiert begierig Aethylen.

Macht man danach alkalisch, so fällt kein Quecksilberoxyd aus, sondern es bildet sich nur ein geringer grauschwarzer Niederschlag.

Zu der alkalischen Lösung setzt man soviel Halogenalkali (ClK, BrK, JK) hinzu, dass auf 1 Atom Quecksilber 1 Atom Halogen trifft, und fällt nach einigen Stunden mit Kohlensäure das Aethanolsalz krystallinisch heraus. Davon bleibt ein Theil gelöst; doch kann dieser durch Eindampfen und Ausziehen mit Methylalkohol ebenfalls rein gewonnen werden.

Das Chlorid hatte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Holzgeist den Schmp. 155° und die Zusammensetzung $\text{CH}_3(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Cl}$.

Ber. Hg 71.80, C 8.55, H 1.79.

Gef. » 71.86, » 8.70, » 1.36.

Das Bromid schmolz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Holzgeist bei 158°.

$\text{CH}_3(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Br}$. Ber. Hg 61.53, C 7.38, H 1.54.

Gef. » 61.15, » 7.39, » 1.55.

Leitet man in die absolut-alkoholische Lösung dieses Bromids trocknes Ammoniakgas, so fällt allmählich ein krystallinisches Pulver vom Schmp. 150° aus.

$\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})\cdot\text{Hg}\cdot\text{Br}\cdot\text{NH}_3$. Ber. NH_3 4.97. Gef. NH_3 4.54.

Zur Ammoniakbestimmung wurde aus verdünnter salzsaurer Lösung das Quecksilber als Sulfid gefällt, aus dem Filtrate mit Natronlauge das Ammoniak freigemacht und mit $\frac{1}{10}$ -Normalsäure bestimmt.

Sowohl das Chlorid als auch das Bromid enthalten Sauerstoff und leiten sich vom Aethylalkohol ab, durch Ersatz eines Wasserstoffatoms gegen die Halogenquecksilbergruppe XHg . Dass diese an dem sauerstofffreien Kohlenstoffatom sitzt, geht daraus hervor, dass man das Bromid $\text{CH}_3(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Br}$ zu einer Monobromquecksilberessigsäure oxydiren kann. Zu diesem Zwecke versetzt man die alkoholische Lösung mit Brom und dann mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction. Die genannte Substanz scheidet sich als weisser, krystallinisch werdender Niederschlag ab. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether wurde im Vacuum getrocknet.

$\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Br}$. Ber. Hg 59.00, C 7.41, H 0.89, Br 23.59.

Gef. » 59.82, » 7.32, » 1.33, » 23.59.

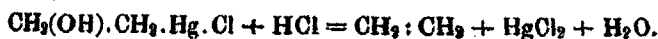
Bequemer kann man diese Verbindung in folgender Weise herstellen:

Quecksilberbromid wird in Sprit gelöst und hierzu in der Kälte flüssiges Brom gegeben, bis nach kräftiger Bromwasserstoffentwicklung die Bromfärbung bestehen bleibt. Nach 12 Stdn. versetzt man mit soviel Wasser, dass sich die öligen Products ausscheiden, und darauf mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction. Beim Umschütteln erhält man die Monobromquecksilberessigsäure als Krystallpulver in einer Ausbeute von 80 pCt. der Theorie (auf das verwendete Quecksilber berechnet).

Um hierin die Essigsäure nachzuweisen, wurde in Cyankalium gelöst, Schwefelwasserstoff eingeleitet und das Filtrat vom Quecksilbersulfid unter Zutritt von Kohlensäure eingedampft. Der Rückstand gab an kochenden absoluten Alkohol Kaliumacetat ab. Dieses wurde in das charakteristische Silberacetat übergeführt.

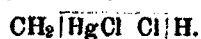
Das Brom wird der Bromquecksilberessigsäure durch Alkalien nicht entzogen; mit Jodkalium erfolgt Umsatz zu gelbem Jodid. 20-procentige Salpetersäure, verdünnte Salzsäure und auch Ammoniak zersetzen nicht.

Die Bildung einer Monobromquecksilberessigsäure aus dem Aethanolderivat, $\text{CH}_3(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Br}$, beweist dessen symmetrische Structur. Auffallenderweise geben das Aethanolquecksilber-Chlorid und -Bromid mit Salzsäure nahezu quantitativ Aethylen und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:



Dies könnte zwar auf die Vermuthung bringen, dass in den beiden Salzen Aethylen und nicht Alkohol anzunehmen sei; denn bei der Beständigkeit des Alkohols gegen verdünnte Salzsäure erwartet man doch, dass dieser auch erhalten bleibe.

Doch ist bei dieser naheliegenden Schlussfolgerung eine falsche Voraussetzung gemacht, nämlich die, dass die einwirkende Salzsäure ihr Chlor an das Quecksilber und den Wasserstoff an das damit verbundene Kohlenstoffatom giebt entsprechend dem Schema:



Wäre dies der Verlauf der Reaction, dann müsste Alkohol und nicht Aethylen entstehen.

Aber nach alledem, was wir über Quecksilberkohlenstoffverbindungen vom Typus $\text{C}\cdot\text{HgX}$ wissen, greift verdünnte Salzsäure diese direct nicht an. Z. B. ist das von dem Einem von uns dargestellte Chloromercaptid, $(\text{ClHg})_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{HgCl})_2$, gegen rauchende Salzsäure beständig. Aus dem Cyanid, $\text{CN}\cdot\text{Hg}\cdot\text{Hg}\cdot\text{C}\cdot\text{CHg}\cdot\text{Hg}\cdot\text{CN}$, wurde kürzlich in Gemeinschaft mit Hrn. Eichwald durch rauchende Salzsäure in der Hitze ein sehr beständiges, destillirbares Chlorid, $\text{ClHg}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{HgCl}$, dargestellt. Das Quecksilberäthylchlorid, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{HgCl}$, entsteht nach Buckton aus Quecksilberäthyl mit rauchender Salzsäure.

Nach alledem können wir uns die leichte Zersetzbarkeit der Aethanolverbindungen, $\text{CH}_3(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{X}$, durch verdünnte Salzsäure nur durch die Annahme erklären, dass primär die alkoholische Hydroxylgruppe angreifbar ist, sei es, dass sie in Folge räumlicher Annäherung an das Halogenquecksilber mit diesem leicht als basisches Chlorid austreten kann, das dann durch die Salzsäure zum normalen Chlorid wird, oder dass die Hydroxylgruppe hier durch Säuren leichter esterificirt werden kann als sonst. Dies scheint uns die plausibelste Annahme zu sein. Denn die Anwesenheit des durch Halogen nur halb gesättigten Quecksilberatoms wird die Reactions-

fähigkeit der benachbarten Hydroxylgruppe gegen Säuren wesentlich erhöhen. Danach entsteht primär bei der Einwirkung von Salzsäure $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{HgCl}$, das sich dann spalten kann in Quecksilberchlorid und Aethylen.

Umgekehrt bilden Quecksilberchlorid und Aethylen, wie früher angegeben wurde, die Doppelverbindung $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{Hg}.\text{Cl} + \text{HgCl}_2$. Es hängt von der Temperatur, der Concentration der Säure und des Aethylens ab, wie weit der Zerfall oder die Bildung von Aethanolquecksilberchlorid vor sich gehen.

Aus dem Bromid wurde die halogenfreie Substanz



in folgender Weise hergestellt.

Die Lösung in möglichst wenig kochendem, absolutem Alkohol schied beim Erkalten das Bromid, $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{Hg}.\text{Br}$, in sehr feinen Kryställchen ab. Durch Zusatz von etwas Natriumäthylat trat zunächst klare Lösung ein, aber nach einigen Minuten fiel ein dichtes, rein-weisses Pulver aus, das mit heissem, absolutem Alkohol mehrmals gewaschen wurde; der Schmelzpunkt war unscharf bei 146° . Abgesehen von einer Beimengung an Bromnatrium, lag der Analyse zu Folge im Wesentlichen die Substanz $\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{Hg}.\text{O}$ vor. Kaltes

Wasser löst spielend leicht zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, die mit wenig verdünnten Säuren weisse Niederschläge giebt, die bei saurer Reaction unter Aethylenentwicklung zersetzt werden.

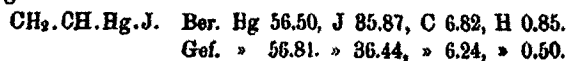
Aethensalze.

Während die brom- und die chlor-haltigen Fällungen aus der Lösung von Aethylen in allmählich neutralisirtem Mercurinitrat mit Brom- oder Chlor-Kalium Aethanolverbindungen sind, liefert der Eintritt von Jod oder von dem Salpetersäurerest Aethenderivate:



Das Jodid wurde in ähnlicher Weise dargestellt wie das Aethanolquecksilber-Chlorid und -Bromid, also durch Sättigung einer Mercurinitratlösung mit Aethylen unter wiederholtem Zusatz von Kalilauge bis zur alkalischen Reaction, Vermischen mit der molekularen Menge von Jodkalium und Einleiten von Kohlensäure.

Das Jodid, $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{Hg}.\text{J}$, bildet, aus Methylalkohol umkrystallisirt, sehr schöne, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 147° . Es löst sich leicht in heissem Alkohol, Methylalkohol und auch beträchtlich in heissem Wasser, schwierig aber in kaltem Wasser, auch bei Gegenwart von Ammoniak.



Salzsäure und auch Cyankalium zersetzen unter Entwicklung von Aethylen. Bei einem quantitativen Versuch ergaben 0.375 g Jodid bei 27° und 715 mm Druck 27.7 ccm Aethylen; berechnet sind 28.8 ccm.

Um das Gas näher zu untersuchen, wurden 7.9 ccm mit 27.9 ccm Sauerstoff verbrannt, wobei eine Volumabnahme von 12.8 ccm erfolgte und 14.4 ccm durch Kalilauge absorbirbare Kohlensäure entstanden. Für Aethylen sollte die Volumverminderung und auch die Kohlensäuremenge 15.8 ccm betragen. Das Gas gab mit ammoniakalischer Silber- und Cuprosalz-Lösung keinen Niederschlag, wurde aber von Bromwasser völlig absorbirt.

Daraus ergibt sich, dass das Jodid, $\text{CH}_2:\text{CH.Hg.J}$, ebenso wie das wasserhaltige Chlorid und Bromid, $\text{CH(OH).CH}_2.\text{Hg.X}$, durch Salzsäure oder Cyankaliumlösung in Mercurisalz und Aethylen gespalten wird.

Durch Kochen mit Quecksilberoxyd und Kalilauge lässt sich das Jodid überführen in eine Dimercureessigsäure. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Sandbade wurde abgesaugt und der Rückstand in 20-procentiger Salpetersäure gelöst, filtrirt und mit Wasser gefällt. Dieses weisse, basische Nitrat ging nach dem Waschen mit 2-procentiger Salpetersäure durch Kochen mit stark überschüssiger Soda-lösung in die weisse, alkalilösliche Form der Dimercureessigsäure über.

$(\text{HO.Hg})(\text{Hg})\text{C.COOH}$. Ber. Hg 84.39, C 5.06, H 0.42.
Gef. " 84.18, " 4.24, " 1.15.

Auffallend leicht wird das Jodid, $\text{CH}_2:\text{CH.Hg.J}$, von kalter, wässriger oder alkoholischer Lauge aufgelöst. Um die Menge des hierzu erforderlichen Alkalis zu bestimmen, wurden 0.3605 g des Jodids in 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Kalilauge gelöst und dazu so lange $\frac{1}{10}$ -n-Schwefelsäure gegeben, bis eben eine flimmernde Trübung von wieder ausgeschiedenem Jodid sich zeigte. Dieser Punkt trat ein, als noch 8.9 ccm Kalilauge übrig waren. Es sind also zur Lösung von 100 Theilen Jodid 9.3 Theile Kalium erforderlich, während 11.01 pCt. Kalium sich ergeben müssten, wenn auf 1 Mol. $\text{CH}_2:\text{CH.Hg.J}$ 1 Atom Kalium nöthig ist. Die Annäherung ist so gross, dass mit Rücksicht auf die nicht ganz zu vernachlässigende Löslichkeit des Jodids in kaltem Wasser das Verhältniss $1\text{C}_2\text{H}_3\text{HgJ} : 1\text{K}$ angenommen werden muss.

Die lösende Wirkung der Lauge ist also darauf zurückzuführen, dass sie die jedenfalls sehr leicht lösliche¹⁾ Base $\text{CH}_2:\text{CH.Hg.OH}$ oder $\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{Hg.O}$ in Freiheit setzt, die beim Uebersättigen der Flüssigkeit mit Kohlensäure wieder als Jodid herausfällt.

¹⁾ cf. S. 1347.

Eine Säurenatur in dem Jodid, $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{Hg}.\text{J}$, kann man aus theoretischen Gründen kaum annehmen, und experimentell spricht die folgende Thatsache gegen die Ersetzbarkeit von Wasserstoff durch Metall.

Zu einer gewogenen Menge des Jodids liessen wir soviel Natriumäthylat fliessen, dass auf 1 Hg 1 Na traf. Sofort erfolgte Auflösung. Dann wurde die dem Natriumäthylat äquivalente Menge Jodmethyl zugegeben und 3 Stdn. lang am Rückflusskühler erhitzt. Aus dem Filtrate vom Jodnatrium schieden sich beim Erkalten schöne, glänzende Blätter ab, die nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol den Schmp. 147° zeigten. Demnach war das als Ausgangsmaterial verwendete Jodid, $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{Hg}.\text{J}$, wiedergewonnen worden.

Wenn durch das Natriumäthylat Wasserstoff gegen Natrium ersetzt worden wäre, so hätte bei der Einwirkung von Jodmethyl eine Verlängerung der Kohlenstoffkette eintreten müssen.

Jodmethyl allein zersetzt das Jodid, $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{Hg}.\text{J}$, bei 150° unter Bildung von Quecksilberjodid und einem Olefin, das wahrscheinlich Aethylen selber enthält.

Auch Jod unter Wasser zersetzt bei 150° in ähnlicher Weise. Mit Chloroform bei 150° entsteht ein Gemisch von Quecksilber-Jodid und -Chlorid, neben einer nicht gasförmigen ungesättigten Verbindung.

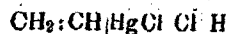
Dem Aethenquecksilberjodid entspricht ein Aethenquecksilbernitrat, $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{Hg}.\text{NO}_2$. Dieses wurde aus dem Aethanolquecksilberchlorid, $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{Hg}.\text{Cl}$, mit Silbernitrat in methylalkoholischer Lösung dargestellt. Ueber Schwefelsäure schied das Filtrat vom Chlorsilber kugelig vereinigte, stark glänzende, weisse, sehr dünne, doppelbrechende Blättchen ab.

$\text{CH}_2:\text{CH}.\text{Hg}.\text{NO}_2$. Ber. Hg 69.20, N 4.82.

Gef. > 68.65, > 5.22.

Dieses Nitrat verpufft beim Erhitzen nur sehr schwach mit röthlichen Dämpfen. Wasser löst sehr leicht auf, woraus es sich erklärt, warum Aethylen mit Mercurinitratlösung zwar reagirt (denn Alkalichlorid fällt dann Aethanolquecksilberchlorid), aber keine Krystalle liefert. Wenig verdünnte Salzsäure fällt die wässrige Lösung des Nitrats in weissen Flocken (wohl nur Aethanolquecksilberchlorid), ein Ueberschuss löst unter Aethylenentwicklung klar auf.

Diese leichte Zersetzbarkeit durch Salzsäure ist allen hier beschriebenen Aethanol- und Aethen-Verbindungen eigenthümlich. Dass aber hier nicht in erster Phase eine Reaction im Sinne des Schemas:



eintritt¹⁾, folgt aus der Beständigkeit der beiden Aethanolquecksilber-

¹⁾ cf. pg. 1346.

sulfide, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{SH}$ und $[\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}]_2\text{S}$. Versetzt man die alkalische Lösung des Chlorids $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Cl}$ mit Kaliumsulfhydratlösung, so entsteht sofort eine rein weisse, krystallinische Fällung, die beim Auswaschen sich kaum verändert.

$[\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}]_2\text{S}$. Ber. Hg 76.62, C 9.19, H 1.91, S 6.13.
Gef. » 76.41, » 9.01, » 1.70, » 5.66.

Das Quecksilber wurde nach dem Lösen in bromhaltiger Salzsäure als Sulfid gefällt, der Schwefel mit Brom oxydirt und als Baryumsulfat gewogen.

Aus der Bildungsweise und der Analyse folgt, dass diese weisse, krystallinische Substanz das Aethanolquecksilbersulfid ist. Das zugehörige Sulfhydrat entsteht daraus beim Kochen mit Wasser. Dabei findet nur in sehr geringem Grade eine weitergehende Zersetzung statt, der grösste Theil löst sich im kochenden Wasser auf. Man filtrirt durch einen erhitzten Trichter und erhält aus dem Filtrate schöne Krystallfitter, die aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können.

$\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{SH}$. Ber. Hg 71.94, S 11.51, C 8.63, H 2.15.
Gef. » 73.01, » 9.30, » 8.76, » 1.87.

Dieses Aethanolquecksilbersulfhydrat entsteht aus dem Sulfid unter Wasseraufnahme neben der Hydroxylverbindung $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{OH}$.

Dieses Verhalten ist sehr wichtig, denn es geht daraus hervor, wie fest die Kohlenstoffquecksilberbindung an sich ist. Die leichte Zersetzbarkeit durch Salzsäure kann nur darauf beruhen, dass zunächst Chloräthylquecksilbersalze entstehen, die dann secundär in Mercurisalze und Aethylen zerfallen¹⁾.

Aethylätherquecksilbersalze.

Die Aethylätherquecksilbersalze von der allgemeinen Formel $\text{X}\cdot\text{Hg}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{X}$ entstehen aus Mercurisulfat oder Mercurichlorid und Aethylen in ähnlicher Weise wie die Aethanol- und Aethylen-Salze. Sie sind im Allgemeinen schwerer löslich als diese und entwickeln mit Salzsäure in der Kälte nur langsam Aethylen.

Aus wässriger Quecksilberchloridlösung und Aethylen entstand, neben dem schön krystallisirten Doppelsalz²⁾, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{HgCl} + \text{HgCl}_2$, ein³⁾ feines, flittriges Krystallpulver. Dieses ist in heissem Alkohol fast unlöslich und kann deshalb leicht gereinigt werden.

¹⁾ cf. S. 1343.

²⁾ cf. pg. 1344.

Zwei Proben dieser Darstellungsweise ergaben bei der Analyse übereinstimmende Werthe:

$C_6Hg_4Cl_4O_4H_{10}$.
 Ber. Hg 73.53, Cl 13.05, C 6.61, H 0.92.
 Gef. » 73.83, 73.88, » 13.75, 13.30, » 7.18, 7.09, » 1.43, 1.22.

Die Zusammensetzung dieses Chlorids ist so complicirt, dass eine nähere Aufklärung der Structur uns zur Zeit unmöglich erscheint. Dasselbe gilt von dem Niederschlag, der aus möglichst neutraler, concentrirter Mercurisulfatlösung durch Aethylen gefällt wird.

$C_6Hg_4S_2O_4H_{10}$. Ber. Hg 70.30, S 5.62, C 6.33, H 0.88.
 Gef. » 69.20, » 5.77, » 7.12, » 1.69.

Diese beiden Substanzen haben analoge Zusammensetzung und sind zweifellos das Chlorid, resp. das Sulfat derselben Base. Beide liefern beim Erwärmen mit Säuren quantitativ Aethylen und Mercurisalz; beide können als Ausgangsmaterialien für die einfacheren Aethersalze verwendet werden. Diese bilden sich übrigens nebenher auch dann, wenn man die schliesslich alkalische Lösung aus Mercuriacetat, Aethylen und Kalilauge durch Zusatz von Halogenalkali und Kohlensäure auf die Aethanolsalze verarbeitet. Die aus Mercurinitrat, Aethylen und Alkali frisch bereitete Lösung enthält nichts von Verbindungen der Aetherreihe; aber nach wochenlangem Stehen kann man stets ziemlich beträchtliche Mengen davon nachweisen.

Zur Darstellung der Aetherquecksilbersalze geht man am besten aus von dem Niederschlage, der durch Aethylen aus einer möglichst schwach sauren, concentrirten Mercurisulfatlösung gefällt wird; denn in gleicher Zeit erhält man wohl 20 Mal mehr an diesem Sulfat als an dem entsprechenden Chlorid.

Man löst in 10-procentiger, wässriger Kalilauge, setzt das betreffende Halogenalkali zu und sättigt mit Kohlensäure. (Genau wie bei der Darstellung der Aethylquecksilbersalze aus der alkalisch gemachten Mercurinitrat-Aethylenlösung.)

Das Aetherquecksilberchlorid, $Cl.Hg.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.Hg.Cl$, ist ein weisses, körnig krystallinischer Niederschlag, der wegen seiner Schwerlöslichkeit mit Wasser, Alkohol und Aether vollständig ausgewaschen werden kann. Undeutlicher Schmelzpunkt bei ca. 190° .

$C_4Hg_2Cl_2OH_2$. Ber. Hg 73.66, C 8.84, Cl 13.07, H 1.47.
 Gef. » 73.13, » 8.97, » 13.20, » 2.04, 1.20.

Das Aetherquecksilberbromid, $Br.Hg.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.Hg.Br$, ist ebenfalls ein feines, weisses Krystallpulver.

$C_4Hg_2Br_2OH_2$. Ber. Hg 63.20, C 7.60, H 1.26.
 Gef. » 62.27, » 7.37, » 0.96.

Das Aetherquecksilbercarbonat, $\text{CO}_2(\text{Hg} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg})$, fällt aus der alkalischen Lösung des complicirten Sulfats, $\text{C}_8\text{Hg}_4\text{S}_2\text{O}_8\text{O}_4\text{H}_{10}$, durch Kohlensäure ohne weiteren Zusatz heraus.

$\text{C}_8\text{Hg}_4\text{O}_4\text{H}_8$. Ber. Hg 75.18, C 11.30, H 1.50.
Gef. » 75.47, » 10.88, » 1.40.

Diese Substanz ist ein Carbonat, denn ihre ammoniakalische Lösung giebt, zum Unterschiede von der entsprechenden Lösung des Chlorids oder Bromids, mit ammoniakalischem Chlorcalcium einen Niederschlag von kohlensaurem Calcium. Bei einer quantitativen Bestimmung ergab die durch Glühen des abfiltrirten Carbonats erhaltene Kalkmenge auf Kohlenstoff berechnet 2.49 pCt. C als Kohlensäure statt 2.26 pCt. C der oben aufgestellten Formel.

Sowohl die beiden complicirten Ausgangsmaterialien: das Chlorid $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_4\text{H}_{10}$ und das Sulfat $\text{C}_8\text{Hg}_4\text{S}_2\text{O}_8\text{O}_4\text{H}_{10}$ wie auch die einfachen Aethersalze, geben mit Salzsäure oder Cyankaliumlösung ihren Kohlenstoff als Aethylen ab.

0.3407 g des Sulfats gaben 28.5 ccm Gas bei 9° und 727 mm Druck. Hiervon wurden mit Bromwasser 28 ccm absorbirt. Zur völligen Sicherung wurden 4.7 ccm auf dieselbe Weise dargestellten Gases mit 24.8 ccm Sauerstoff verbrannt; die Volumabnahme betrug hierbei 9.7 ccm und die gebildete Kohlensäure 9 ccm. Berechnet sind für 4.7 ccm Aethylen 9.4 ccm Volumabnahme und 9.4 ccm Kohlensäure. — Das entwickelte Gas ist demnach zweifellos Aethylen. Der Kohlenstoffgehalt des Sulfats beträgt 7.12 pCt C; die entwickelte Aethylenmenge würde 8.09 pCt. ergeben.

Von dem Aetherquecksilberchlorid, $\text{C}_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{O}_2\text{H}_5$, erhielten wir aus 0.20125 g Substanz 19.8 ccm Aethylen bei 19° und 718 mm, während die Berechnung 19.15 ccm Aethylen fordert.

Trotzdem also die vorhin beschriebenen Substanzen sauerstoffhaltig und höchst wahrscheinlich Aetherderivate sind, geben sie mit Salzsäure nur Aethylen. Dies Verhalten schliesst sich dem der Aethanolverbindungen an, und die dort¹⁾ gemachten Ueberlegungen sind auch hier gültig.

Ein den Aethermercurisalzen ähnliches Jodid ist wasserfrei, sowie auch das aus den Aethanolsalzen entstehende Jodid, $\text{CH}_2\text{:CHHgJ}$, keinen Sauerstoff enthält.

Das wahrscheinlich hierzu polymere Jodid, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{HgJ})_n$, entsteht aus der alkalischen Lösung des Aethylenmercurisulfatniederschlags auf Zusatz von Jodkalium auch ohne Einleiten von Kohlensäure. Der weisse Niederschlag löst sich beim Kochen mit der alkalischen Flüssigkeit wieder vollständig auf und krystallisirt beim Erkalten in feinen Flittern aus.

¹⁾ pg. 1343 u. 1316.

Ausserdem erhält man diese Substanz in beträchtlicher Menge, wenn man saure Mercurinitratlösungen, ohne successiven Zusatz von Kalilauge (wie solcher zur Herstellung der Aethanolsalze nothwendig ist), mit Aethylen sättigt und dann erst alkalisch macht. Dabei entweicht etwas Aethylen und ein grauer Niederschlag fällt aus. Zu der alkalischen, filtrirten Lösung giebt man Jodkalium, dann erhält man direct, ohne Kohlensäure einzuleiten, das weisse Jodid, das durch Auskochen mit Wasser von seinen einfacheren, leichter löslichen Isomeren sich befreien lässt.

Das aus verdünnter heisser Kalilauge umkrystallisirte Product schmolz bei 161°.



Ber. Hg 56.50, C 6.82, J 35.87, H 0.85.

Gef. » 56.44, 55.95, » 6.15, 6.23, » 35.82, 36.00, » 1.19, 0.95.

Von diesem Jodid gaben 0.351 g, mit Salzsäure zersetzt, 25 ccm Aethylen bei 22° und 725 mm, während für die vorstehende Formel 25.88 ccm Aethylen berechnet sind. Die Identificirung des erhaltenen Gases mit Aethylen wurde dadurch erreicht, dass mit ammoniakalischer Kupferchloridlösung keine Absorption eintrat, während Bromwasser das Gas in wenigen Minuten vollständig aufnahm.

Dem wasserfreien Jodid, $(C_2H_5HgJ)_x$, entspricht ein Sulfid von der Formel $(C_2H_5Hg)_2S$. Dieses wird aus der alkalischen Lösung des Mercurisulfatäthylenniederschlags durch Kaliumsulfhydrat als weisser Niederschlag gefällt, der sich beim Kochen mit Wasser nicht verändert und zum Unterschiede vom Jodid auch in heisser Kalilauge sich nicht auflöst.

$(C_2H_5Hg)_2S$. Ber. Hg 82.30, C 9.88, S 6.58, H 1.23.

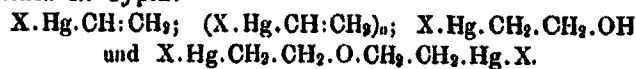
Gef. » 82.36, » 9.99, » 6.53, » 1.22.

217. Julius Sand und K. A. Hofmann: Einwirkung von Propylen und Butylen auf Mercurisalze.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. April.)

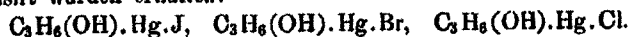
Aethylen liefert mit Mercurisalzen vier Verbindungsreihen, indem das halbseitig an Säurereste gebundene Mercuriatom an Kohlenstoff sich bindet und das substituirt Aethylen entweder als solches bleibt oder sich unter Polymerisation und Wasseraufnahme verändert. So entstehen die Typen:



Das Propylen giebt nach unseren Versuchen nur Propanolsalze, $X.Hg.C_3H_6.OH$, in denen die Hydroxylgruppe wahrscheinlich am mittleren, das Quecksilber an einem endständigen Kohlenstoffatom sitzt. Vom Isobutylen, $(CH_3)_2C:CH_2$, erhielten wir eine Reihe von Salzen, die sich vom tertiären Butylalkohol ableiten durch Ersatz eines Methylwasserstoffs gegen Quecksilber, denen also die Formel $(CH_3)_2C(OH).CH_2.Hg.X$ zukommt. Ausserdem stellten wir noch ein wasserfreies Isobutylenquecksilberjodid, $(CH_3)_2C:CH.Hg.J$, und ein complicirtes Chlorid von der Analysenformel $C_4Hg_4Cl_4(OH)_6 + H_2O$ dar.

Alle diese, aus Propylen oder Butylen erhaltenen Salze zerfallen ähnlich wie die Aethylenderivate unter dem Einfluss von 20-procent. Salzsäure quantitativ in das betreffende Olefin und Mercurisalz.

Das Propylen, $CH_2:CH.CH_3$, liefert mit Mercurisalzlösungen Verbindungen, die sämtlich Sauerstoff enthalten und sich wahrscheinlich vom Isopropylalkohol, $CH_3.CH(OH).CH_3$, durch Ersatz eines Methylwasserstoffs gegen die Gruppen $.Hg.X$ ableiten. Krystallisirt wurden erhalten:



Also Propanolquecksilber-Jodid, -Bromid und -Chlorid.

Die Hauptschwierigkeit der Reindarstellung dieser Salze liegt in ihrer sehr bedeutenden Löslichkeit in Alkohol und auch in Aether, sowie darin, dass der Schmelzpunkt viel tiefer liegt als bei den Aethylderivaten, weshalb man zunächst meistens keine Krystalle, sondern nur dicke Oeltröpfchen erhält. Um diese zur Krystallisation zu bringen, kann man sie entweder in wenig Aether lösen und mit Ligroin fällen, oder man trocknet die Oeltropfen im Vacuum über Schwefelsäure und lässt sie dann in der Kälte so lange stehen, bis Krystalle sich bilden. Diese können dann ohne Schwierigkeit aus absolutem Aether krystallisirt werden.

Das Propylengas erhielten wir aus alkoholischem Allyljodid mit Kupferzinkpaar nur in schlechter Ausbeute. Auch das aus Allyljodid beim Schütteln mit Quecksilber nach Zinin's Angabe entstehende Quecksilberallyljodid, $CH_2:CH.CH_2.Hg.J$, gab mit heisser 20-procent. Salzsäure nicht viel mehr Propylen.

Brauchbar erwies sich das Verfahren von Beilstein und Wiegand¹⁾: Danach lässt man 3 Th. *n*-Propylalkohol allmählich auf 4 Th. Phosphorpentoxyd fließen und erhitzt, wenn die erste spontane Einwirkung nachlässt.

Das so entwickelte Propylen wurde vom Rückflusskühler aus direct in die Absorptionsgefässe und von hier aus der Ueberschuss in einen Gasometer geleitet. Aus diesem wurde nach beendeter Gas-

¹⁾ Diese Berichte 15, 1498.

entwicklung des Propylen nochmals langsam durch die Absorptionsflüssigkeiten getrieben. Als solche wurden verwendet: wässrige Lösungen von Mercuri-Sulfat, -Acetat und -Nitrat.

Aus Mercurisulfatlösung fällt durch Propylen ein gelber Niederschlag, der sich kaum frei von basischem Quecksilbersulfat erhalten lässt. Mit Kalilauge geht nur wenig Quecksilber in Lösung und daraus konnten keine charakteristischen Stoffe abgetrennt werden.

Aber aus der Lösung von Propylen in Mercuri-Nitrat und -Acetat erhielten wir nach dem Versetzen mit reiner Kalilauge grosse Mengen alkalilöslicher Propanolverbindungen. Doch fielen nach dem Zusatz von Halogenalkali und Sättigen mit Kohlensäure keine Salze heraus.

Das Jodid, $C_3H_5(OH)HgJ$, lässt sich in fast quantitativer Ausbeute darstellen, wenn man in der alkalischen Propylen-Quecksilberlösung den Gehalt an Quecksilber scharf bestimmt und dann auf 1 Metallatom 1 Mol. Jodkalium zusetzt. Zwar fällt zunächst nur wenig Jodid heraus, aber nach 12-stündigem Stehen kann man durch Kohlensäure die Hauptmenge als schönes Krystallpulver abscheiden. Der Rest lässt sich aus dem Filtrate durch Einengen und Schütteln mit Aether gewinnen. Wir erhielten 18 g Jodid statt der theoretischen Ausbeute von 19.2 g aus 390 ccm einer Lösung, die in 10 ccm 0.316 g alkalilösliches Quecksilber enthielt.

Zur Reinigung trockneten wir die durch Kohlensäure abgetrennte Substanz auf Thon und dann im Vacuum. Mit wasserfreiem Aether blieben nur sehr geringe Verunreinigungen zurück. Aus der Aetherlösung erhielten wir durch Verdunsten lange, feine Nadeln, die aus Benzol umkrystallisirt wurden.

Das reine Jodid schmilzt bei 68° , löst sich leicht in absolutem Alkohol und Aether, schwierig in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Wasser, kaum in Ligroin.

$C_3H_5(OH)HgJ$. Ber. Hg 51.81, C 9.92, J 32.90, H 1.81.
Gef. » 52.84*, 51.38**, » 9.14, » 34.13, » 1.60.

Zu der mit * bezeichneten Bestimmung wurde die Substanz mit Salzsäure und Bromwasser zersetzt und das Quecksilber schliesslich als Sulfid gefällt. Die Bestimmung ** geschah durch Erhitzen mit Kalk nebst etwas Magnesit und Wägung des abdestillirten Metalls. Mit Salzsäure entsteht sofort Propylen: 0.2945 g des Jodids gaben bei 16° und 722 mm 18.4 ccm Propylen statt 19.2 ccm der Theorie.

Für die Darstellung des analogen Bromids ist es sehr wichtig, dass man die alkalische Propylenquecksilbersalzlösung nach dem Zusatz der auf 1 Atom Quecksilber berechneten Menge Bromkalium 12 Stdn. lang stehen lässt und dann erst mit Kohlensäure fällt. Das

Rohproduct reinigten wir durch Krystallisation aus einem Gemenge von wasserfreiem Alkohol und Aether. Schmp. 76° .

$C_3H_5(OH)HgBr$. Ber. C 10.62, H 2.06.

Gef. » 10.71, » 2.09.

Das Chlorid ist leichter löslich als die vorhergehenden Salze und fällt deshalb aus der mit Kohlensäure gesättigten Lösung nicht direct aus. Man kann aber die Substanz der Lösung durch Ausschütteln mit Aether entziehen und die beim Verdunsten zurückbleibenden Prismen aus Aether umkrystallisiren. Schmp. ca. 53° .

$C_3H_5(OH)HgCl$. Ber. Hg 67.91, C 12.20, H 2.87.

Gef. » 67.13, » 12.09, » 2.46.

Die alkalische Lösung des Bromids oder Chlorids giebt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff zunächst ein rein weisses Sulfid, das sich dann wieder auflöst. Wahrscheinlich entsteht zunächst das schwerer lösliche Sulfid, das durch mehr Schwefelwasserstoff in das lösliche Sulphydrat übergeht.

Butanolquecksilbersalze, $C_4H_9(OH).Hg.X$.

Zur Darstellung dieser Verbindungen verwendeten wir ein Gemisch von Isobutylene, $(CH_3)_2C:CH_2$, mit wenig Pseudobutylene, $CH_3.CH:CH.CH_3$.

Dieses wurde entwickelt¹⁾ aus einem Gemisch von 200 g Isobutylalkohol, 200 g Schwefelsäure und 50 g Wasser unter Zusatz von Seesand und Aebest. Die krystallisirt erhaltenen Salze leiten sich vom Isobutylene ab, denn das aus ihnen durch Salzsäure frei gemachte Gas war in verdünnter Schwefelsäure schon in der Kälte löslich.

Das Gemisch der beiden Butylene wirkt auf wässrige Quecksilberchloridlösung äusserst langsam ein. Allmählich entsteht ein mikrokrySTALLINISCHER weisser Niederschlag. Mercuriacetat nimmt das Gas in grosser Menge auf; die Lösung färbt sich dabei schliesslich intensiv roth, ähnlich wie Ferriacetat. Ein Zusatz von Kalilauge bis zur alkalischen Reaction fällt dann nur wenig Quecksilberoxyd aus, fast alles Quecksilber geht in die alkalische Lösung.

Geht man vom Mercurinitrat aus, so kann man durch successiven Zusatz von Kalilauge unter fortgesetztem Einleiten der Butylene schliesslich auch eine alkalische Lösung erhalten, ähnlich wie bei der Einwirkung von Aethylen auf Quecksilbernitrat.

Um aus diesen Flüssigkeiten die Butanolsalze zu isoliren, fügt man die auf 1 Atom Quecksilber treffende molekulare Menge Halogenalkali hinzu, lässt 24 Stunden stehen und sättigt alsdann mit Kohlensäure. Die Fällung wird getrocknet, in wasserfreiem Aether gelöst und das Filtrat verdunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle werden

¹⁾ Diese Berichte 18, 2396.

am besten aus Benzol umkrystallisirt. Diese Salze lösen sich viel leichter in Alkohol und in Aether als in Wasser, sodass man sie ihren wässrigen Lösungen durch Schütteln mit Aether entziehen kann.

Das Butanolquecksilberbromid, $C_4H_9(OH)HgBr$, erhielten wir durch Verdunsten der heiss gesättigten Benzollösung im Vacuum über Paraffin in prachtvollen, kleinen, glänzenden Prismen vom Schmp. 66° .

$C_4H_9(OH)HgBr$. Ber. Hg 56.65, C 13.60, H 2.50, Br 22.67.
Gef. » 56.50, » 13.76, » 1.50, » 23.04.

Von diesem Bromid geben 0.5204 g beim Zersetzen mit Salzsäure 37.00 ccm Gas bei 14° und 722 mm. Dieses war in Bromwasser und auch in nicht concentrirter Schwefelsäure völlig löslich, bestand also aus Isobutylen, $(CH_3)_2C:CH_2$. Aus der gefundenen Menge Butylen (37.0 ccm) ergibt sich der Kohlenstoffgehalt des Bromids zu 13.6 pCt., was mit der aufgestellten Formel genau übereinstimmt.

Leitet man in die absolut ätherische Lösung des Bromids trocknes Ammoniakgas, so fällt momentan ein dicker, weisser Niederschlag, der abgesaugt, mit wasserfreiem Aether oftmals gewaschen und im Vacuum über Aetzkali getrocknet wurde.

$C_4H_9(OH)HgBr.NH_3$. Ber. Hg 54.05, C 12.97, NH_3 4.59.
Gef. » 54.10, » 12.95, » 4.08.

Zur Ammoniakbestimmung wurde die Substanz in ein feuchtes Becherglas aus dem Wägeröhrchen eingetragen; doch ging selbst hierbei ein wenig Ammoniak fort, denn auf Zusatz von Salzsäure bildeten sich sichtbare Nebel von Salmiak. Aus der salzsauren Lösung fällten wir das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff und bestimmten im Filtrate das Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge und Titration mit $\frac{1}{10}$ -n.-Säure.

Das Bromid, $C_4H_9(OH)Hg.Br$, löst sich leicht in verdünnter Alkalilauge. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff scheidet sich ein weisser, öliger Niederschlag ab, der sich in Alkohol und auch in überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser leicht auflöst. Zwar haben wir diese Substanz nicht isolirt, doch kann man nach Analogie mit den Aethanol- und Propanol-Salzen schliessen, dass zunächst ein schwer lösliches, weisses Sulfid und weiterhin ein leicht lösliches Sulfhydrat entsteht.

Das Butanolquecksilberchlorid wird aus der mit der berechneten Menge Chlorkalium versetzten und mit Kohlensäure gesättigten Lösung von Butylen in alkalisch gemachtem Mercurinitrat durch Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers trocknet man im Vacuum über Schwefelsäure, löst wieder in wasserfreiem Aether und verdampft zur Krystallisation. Schmp. 52° .

$C_4H_9(OH)HgCl$. Ber. C 15.56, H 2.91.
Gef. » 15.59, » 2.74.

Das analog dargestellte Jodid scheint ähnlich wie bei den Versuchen mit Aethylen wasserfrei, also ein Butenmercurisalz, zu sein. In einem Versuche betrug die aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure gefüllte Menge 50 g statt der theoretischen Menge von 59 g (aus dem Quecksilbergehalt der alkalischen Flüssigkeit berechnet). Aus absolutem Aether krystallisirt das Jodid in Spieessen, die aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff in schönen, vollkommen einheitlichen, farblosen Prismen erhalten wurden.

C_4H_7HgJ . Ber. Hg 52.30, J 33.24, C 12.50.

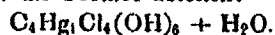
Gef. » 54.54, 54.65, » 32.63, » 11.93.

Sehr complicirt zusammengesetzt ist der Niederschlag aus Butylen und möglichst neutraler Mercurisulfatlösung. Das intensiv gelbe Pulver ist in 10-procentiger Schwefelsäure fast unlöslich, beim Kochen mit Chlornatriumlösung entsteht ein pompeianisch-rothes Chlorid, das noch Calomel enthält.

Die Analyse ergab nach Abzug von 7.4 pCt. HgCl:

Hg 71.34, Cl 12.54, C 4.34, H 0.087.

Daraus kann man die Formel ableiten:



Diese Stoffe sind sicherlich ganz anderer Natur als die zuerst erwähnten Butanolsalze, denn sie liefern mit Alkalilauge keine quecksilberhaltigen Lösungen.

218. Julius Sand und K. A. Hofmann: Einwirkung von Allylalkohol auf Mercurisalze.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. April.)

Die Olefine sind nach unseren vorhergehenden Mittheilungen befähigt, sich direct mit Mercurisalzen zu vereinigen. Dabei wird in weitaus überwiegender Mehrzahl der Fälle die Doppelbindung aufgehoben und es entstehen gesättigte Alkohole oder Aether, in denen ein Wasserstoffatom gegen eine Halogenquecksilbergruppe $.Hg.X$ ersetzt ist. Man kann sich diese Reactionen am einfachsten so erklären, dass die Mercurisalze in wässriger Lösung stufenweise dissociiren

und dann die beiden Ionen, z. B. $ClHg$ und Cl sich an die Doppelbindungen anlagern. Aus Aethylen und Quecksilberchlorid entsteht so zunächst Chloräthylquecksilberchlorid, $Cl.H_2C.CH_2.Hg.Cl$, in welchem dann durch das Wasser das eine an Kohlenstoff gebundene Chlor hydrolysirt wird zum Alkohol $HO.H_2C.CH_2.Hg.Cl$, oder zum Aether $Cl.Hg.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.Hg.Cl$.

Demnach könnte man erwarten, dass aus einem ungesättigten Alkohol, wie z. B. dem Allylkohol, durch Mercurisalze ein quecksilbersubstituirtes Glykol oder dessen Aether entstände. Aber merkwürdiger Weise zeigt sich hier gerade die entgegengesetzte Tendenz zur Wasserabspaltung.

In saurer Lösung erhält man Allenquecksilbersalze $X.Hg.C_3H_3$, die aber in alkalischer Flüssigkeit Wasser aufnehmen und dadurch Allylkoholverbindungen $X.Hg.C_3H_4.OH$ geben.

Auffallend ist die hervorragende Beständigkeit dieser beiden Körperklassen gegen Cyankalium, Schwefelwasserstoff, Jod und Jodkalium. Nur starke Salzsäure zersetzt in der Hitze, aber der hierbei wohl primär abgepultene Allylkohol wird sogleich weiter verändert.

Allenquecksilbersalze.

Das Nitrat, $NO_3.Hg.C_3H_3$, wurde aus 100 g Mercurinitrat in concentrirter wässriger Lösung bei Gegenwart von 20-procentiger Salpetersäure mit 8 g Allylkohol dargestellt.

Schon nach einigen Stunden bei gewöhnlicher Temperatur ist die ganze Masse zu einem Haufwerk grosser, harter Krystalldrusen erstarrt. Man saugt ab und wäscht mit verdünnter Salpetersäure von allmählich sinkender Concentration, dann mit Alkohol und Aether. Die vacuumtrockne Substanz ergab:

Analyse für $NO_3.Hg.C_3H_3$ ($= NO_3.Hg.CH:C:CH_2$).
 Ber. Hg 66.44, C 11.96, N 4.65, H 0.99.
 Gef. » 66.22, 66.50, » 11.96, » 4.29, 4.16, » 1.73.

Dieses Nitrat ist in Wasser und in organischen Flüssigkeiten so gut wie unlöslich. Auch heisse 3-procentige Salzsäure löst nicht, 10-procentige Salzsäure zersetzt beim Kochen allmählich. Beim trocknen Erhitzen verpufft die Substanz mit grosser Flamme. Cyankalium, das sonst doch fast alle Quecksilberkohlenstoffbindungen löst, zersetzt diese Substanz nicht. Durch verdünnte Alkalilaugen erfolgt sehr schnell Auflösung, dabei wird aber unter Wasseraufnahme eine Allylkoholverbindung gebildet (vgl. später).

Das saure Sulfat, $SO_4H.Hg.C_3H_3$, scheidet sich aus einer Mischung von überschüssiger, verdünnt schwefelsaurer Mercurisulfatlösung mit Allylkohol in farblosen Krystallkrusten ab. Man wäscht diese mit verdünnter Schwefelsäure und trocknet im Vacuum.

$SO_4H.Hg.C_3H_3$. Ber. Hg 59.52, C 10.71, H 1.19.
 Gef. » 59.88, » 10.42, » 2.03.

Auch dieses Salz zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus, denn Salzsäure löst selbst nach Zusatz von Bromwasser nur sehr langsam unter Zersetzung auf.

Ein Chlorid, $HgCl_2 + 2Cl.Hg.C_3H_3$, fällt aus wässriger Sublimatlösung mit Allylkohol langsam als weisse, flockige Fällung her-

aus. Aus 100 g Quecksilberchlorid und 8 g Allylkohol in wässriger Lösung erhielten wir nach 3 Wochen 55 g des Chlorids. Das Product wird zuerst mit Wasser, dann mit heissem Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen.

$\text{HgCl}_2 + 2\text{Cl.Hg.C}_3\text{H}_5$. Ber. Hg 73.17, C 8.78, Cl 17.72, H 0.73.
Gef. » 72.90, » 8.55, » 15.93, » 0.98.

Diese Verbindung ist ein Doppelsalz von Allenquecksilberchlorid mit Quecksilberchlorid, denn durch Kalilauge wird $\frac{1}{3}$ des ganzen Quecksilbergehaltes als gelbes Quecksilberoxyd gefällt, während $\frac{2}{3}$ als Allylkoholquecksilber-Oxyd oder -Salz in die alkalische Lösung übergehen.

Dass die beiden Producte aus Allylkohol mit Quecksilber-Nitrat und -Chlorid Allenderivate und nicht Allylenverbindungen sind, folgt daraus, dass beim Erhitzen mit Salzsäure kein Acrolein oder Aceton gebildet wird. Auch sollte eine Allylenquecksilberverbindung explosiv wirken nach Analogie mit dem Mercuriacetylid. Es wäre auch garnicht zu verstehen, warum aus Allylkohol und Mercurisalzlösung ein wasserfreies Allylenproduct entstehen könnte, während doch das niedere Homologe des Allylens, nämlich das Acetylen, mit Mercurisalzen quecksilbersubstituirte Aldehyde liefert.

Unsere aus Allylkohol entstehenden, wasserfreien Salze gehen durch Lösen in Alkalilaugen unter Wasseraufnahme in einfach substituirten Allylkohol, nicht in einen Aldehyd über.

Danach kann die Stammsubstanz nur das Allen, $\text{CH}_2:\text{C}:\text{CH}_2$, sein, wenn auch dieses wegen der abnorm grossen Beständigkeit unserer Quecksilbersalze nicht frei abgeschieden werden konnte.

Vom Allen giebt es aber nur ein Monosubstitutionsproduct, und so gelangen wir für die vorhin beschriebenen Salze zu den Formeln $\text{NO}_3.\text{Hg.CH}:\text{C}:\text{CH}_2$, $\text{SO}_4\text{H.Hg.CH}:\text{C}:\text{CH}_2$ und $(\text{Cl.Hg}:\text{C}:\text{CH}_2)_2 + \text{HgCl}_2$.

Lässt man Allylkohol mit Mercurinitratlösung sehr lange stehen, so giebt das gelbgefärbte Filtrat vom Allenquecksilbernitrat beim Fällen mit viel Wasser ein gelbstichig weisses Nitrat, das durch Alkalien schwarz wird. Mit Salzsäure entsteht daraus Calomel und der Geruch nach Acrylsäure tritt auf.

Für $(\text{NO}_3.\text{Hg})(\text{HO.Hg})\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$:
Ber. Hg 74.76, C 6.72, N 2.61, H 0.98.
Gef. » 75.19, » 5.62, » 2.70, » 0.88.

Vielleicht ist dieses Nitrat ein zweifach substituirter Allylkohol von der Formel $(\text{NO}_3.\text{Hg})(\text{HO.Hg})\text{C}(\text{OH}).\text{CH}:\text{CH}_2$; wenigstens würde die Stellung der Quecksilberatome an einem hydroxylierten Kohlenstoff die Unbeständigkeit gegen Salzsäure und die Oxydirbarkeit zu Acrylsäure verständlich machen.

Allylalkoholquecksilbersalze, X.Hg.CH:OH.CH₂.OH.

Die Einwirkungsproducte von Mercurisalzen auf Allylalkohol bei saurer Reaction sind nach dem Vorhergehenden Allenderivate X.Hg.OH:C:CH₂. Diese lösen sich sehr leicht in Alkalien unter Wasseraufnahme und werden so zu substituirtem Allylalkohol.

Das Chlorid, Cl.Hg.CH:CH.OH₂.OH, wird aus dem Allenquecksilberchloriddoppelsalz, (Cl.Hg.C₃H₅)₂ + HgCl₂, durch Lösen in 10-procentiger Kalilauge und Fällen mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure oder am besten durch Uebersättigen mit Kohlensäure erhalten. Der weisse, fein krystallinische Niederschlag hat vacuumtrocken die Zusammensetzung ClHgC₃H₅O.

Ber. Hg 68.37, C 12.31, Cl 12.14, H 1.71.

Gef. » 68.71, » 11.90, » 12.65, » 1.76.

Auch aus dem Allenquecksilbernitrat entsteht dieses Chlorid, wenn man dessen alkalische Lösung mit Salzsäure fällt, bezw. nach Zusatz von Chlorkalium mit Kohlensäure sättigt, oder mit Chlorkaliumlösung kocht. Die derben Krystalle gehen dabei allmählich in ein feines, weisses Pulver über, das durch Abschlämmen isolirt wird.

Analyse für das nach dem zuletzt genannten Verfahren gewonnene Product.

ClHgC₃H₅O. Ber. Hg 68.37, C 12.30, H 1.71.

Gef. » 68.39, » 12.12, » 1.64.

Zur Darstellung des Bromids wurde das Allenquecksilbernitrat, NO₃.Hg.C₃H₅, in 10-procentiger Kalilauge gelöst und zum Filtrate Bromkalium gegeben. Es entstand kein Niederschlag, aber beim Sättigen mit Kohlensäure fiel ein dichtes, schweres, weisses Krystallpulver nieder.

BrHgC₃H₅O. Ber. C 10.68, H 1.49.

Gef. » 10.54, » 1.38.

Das Jodid fällt ohne Einleiten von Kohlensäure aus der alkalischen Lösung des Allenquecksilbernitrats durch Jodkalium als dicker, weisser Niederschlag aus. Kocht man diesen mit der alkalischen Flüssigkeit, so löst er sich in der Hitze auf und scheidet sich beim Abkühlen in feinen Flittern wieder ab¹⁾. Zur Analyse wurden diese aus Kalilauge in der Hitze umkrystallisirt.

JHgC₃H₅O. Ber. Hg 52.28, J 33.26, C 9.38, H 1.32.

Gef. » 52.08, » 33.07, » 9.37, » 1.30.

Zur Quecksilber- und Jod-Bestimmung wurde die Substanz mit Kalk und Magnesit erhitzt, das destillirte Metall gewogen und aus dem Rückstände das Jod als Jodsilber gefällt.

¹⁾ Auffallende Aehnlichkeit mit dem polymeren Aethonjodid (C₃H₅HgJ)_n.

Die grosse Beständigkeit der Allylkoholquecksilberverbindungen folgt auch aus dem Verhalten gegen Cyankalium und gegen Schwefelwasserstoff.

Die alkalische Lösung des Nitrats, $\text{NO}_3 \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$, giebt mit Cyankalium sofort eine dicke, weisse Fällung. Das entstandene Cyanid ist zum Unterschied vom Jodid selbst beim Kochen in Kalilauge nicht mehr löslich. Zur Reinigung wurde längere Zeit mit Kalilauge gekocht, um die zunächst noch vorhandene Beimengung der Allenverbindung vollständig in das Allylkoholquecksilbercyanid zu verwandeln.

$\text{CN} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$. Ber. Hg 70.67, C 16.96, N 4.96, H 1.77.
Gef. » 69.91, » 17.03, » 5.20, » 1.91.

Ein weisses, sehr beständiges Sulfid entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkalische Lösung des Allenquecksilbernitrates.

Kohlensäure fällt aus der mehrfach erwähnten, alkalischen Flüssigkeit ein basisches Carbonat.

Die Analyse ergab, dass auf drei Moleküle der Base $\text{HO} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ ungefähr ein Molekül Kohlensäure trifft.

Gef. Hg 73.36, C 11.70, 12.22, H 0.93, 0.71.

Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wurden 3.84 pCt. Kohlensäure ausgetrieben.

Die vorhin beschriebenen Salze, nämlich das Chlorid, das Bromid und das basische Carbonat, lösen sich in Alkalilauge leicht auf. Durch einen quantitativen Versuch wurde ermittelt, dass auf jedes 1 Atom Quecksilber enthaltende Molekül ein Basenäquivalent zur Lösung erforderlich ist.

0.339 g des Chlorides $\text{Cl} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ wurden in 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge klar zur Lösung gebracht; dazu liess man $\frac{1}{10}$ -n.-Schwefelsäure fliessen. Die mit jedem Tropfen Säure entstehende dicke Wolke löste sich beim Umschwenken immer wieder auf, bis auf Zusatz von 9.7 ccm Säure bleibende Trübung erfolgte.

Demnach braucht das Chlorid 16.51 pCt. Aetzkali, um in Lösung gehalten zu werden. Nach dem Verhältniss $1 \text{ ClHgO}_3\text{H}_5\text{O} : 1 \text{ KOH}$ berechnet man 19.1 pCt. KOH.

Mit beträchtlicher Annäherung ist also ein Aequivalent Lauge erforderlich, um 1 Mol. des Chlorids zu lösen. Die Löslichkeit dieser Verbindungen in Alkalien beruht also wie bei den Aethanol- und den Aether-Quecksilbersalzen auf der, wenigstens theilweisen, Bildung der leicht löslichen freien Base $\text{HO} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$.

Auch Ammoniak löst die meisten aus Allylkohol erhaltenen Salze auf. Das Allenquecksilbernitrat z. B. löste sich in Ammoniak-

wasser und beim Verdunsten über Schwefelsäure schieden sich grosse, fettglänzende Krystalle ab, die Ammoniak enthielten. Die hieraus bereitete, wässrige Lösung gab mit Jodkalium und mit Cyankalium die charakteristischen weissen Niederschläge des Allylquecksilber-Jodids resp. -Cyanids.

Alle bis jetzt aus Allylalkohol und Mercurisalzen in saurer, wie in alkalischer Lösung dargestellten, 1 Quecksilberatom enthaltenden Verbindungen sind sehr beständig gegen Cyankalium, Schwefelwasserstoff, Jodkalium und auch gegen Jod in Alkohol. Sie unterscheiden sich dadurch wesentlich von dem Quecksilberallyljodid, $C_3H_5 \cdot HgJ$, das Zinin¹⁾ aus Allyljodid und Quecksilber hergestellt hat. Dieses ist gewissermassen ein Reductionsproduct unserer Allen- oder Allylalkohol-Quecksilbersalze, $(C_3H_5)Hg \cdot X$, resp. $(C_3H_5O)Hg \cdot X$.

In diesen hat augenscheinlich die Vermehrung der Doppelbindungen, resp. der Eintritt von Hydroxyl an Stelle von Wasserstoff die Beständigkeit der Quecksilberkohlenstoffbindung wesentlich erhöht gegenüber dem Zinin'schen Jodid. Damit hängt aber auch zusammen, dass aus unseren Verbindungen die quecksilberfreie Stammsubstanz nicht isolirt werden konnte. 20-procentige Salzsäure zersetzt allerdings beim Kochen, aber unter solchen Umständen geht Allylalkohol²⁾ über in ein Gemisch von Allylchlorid, Allyläther, Propylenalkol, Methyläthylacrolein und Propionaldehyd.

Doch konnten wir beim Behandeln unseres Chlorids $ClHgC_3H_5O$ mit Zink und verdünnter Salzsäure den Geruch nach Allylalkohol wahrnehmen. Permanganat oxydirt die von uns hergestellten Verbindungen sofort, wir konnten aber nur Oxalsäure nachweisen. Immerhin geht daraus hervor, dass Doppelbindungen vorhanden sind. Wäre eine durch Quecksilber substituirte Methylgruppe zugegen, dann sollte man erwarten, dass beim Kochen mit Quecksilberoxyd und Kalilauge, analog wie bei der Essigsäure, dem Alkohol oder dem Aldehyd, noch mehr Quecksilber aufgenommen würde. Aber das Chlorid $ClHgC_3H_5O$ bleibt unter solchen Umständen ganz unverändert.

Die Constitution der Verbindungen aus alkalischen Allylalkohol-quecksilberlösungen ergibt sich aus ihren nahen Beziehungen zu den Allenmercurisalzen. Diese haben die Structur des einfach substituirten Allens, nämlich $X \cdot Hg \cdot CH : C : CH_2$. Unter der Einwirkung von Alkalien wird Wasser aufgenommen und zwar in der Weise, dass ein substituirter Allylalkohol entsteht: $X \cdot Hg \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot OH$. Würde der Sauerstoff an das mittlere Kohlenstoffatom treten, dann entstünde ein Keton mit einer Methylgruppe. Diese müsste sich dann

¹⁾ Ann. d. Chem. 96, 363.

²⁾ Solonina, Journ. russ. chem. Ges. 19, 302.

weiter durch Quecksilber substituieren lassen, was nicht der Fall ist. An dem mit Quecksilber verbundenen Kohlenstoffatom befindet sich kein Sauerstoff, sonst müsste, analog wie bei dem Monochloressigsäurequecksilberderivat¹⁾, die Verbindung leicht zersetzbar sein.

210. Alfred Junghahn: Ueber die Sulfonsäuren der Acet-Xylide.

(Eingegangen am 3. Mai.)

Die *p*-Sulfonsäure des Acetanilids haben zuerst Nietzki und Benckiser²⁾ in Form ihres Natriumsalzes durch Erhitzen von sulfonsäurem Natrium mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Auch erwähnen dieselben, dass ihnen nach dem gleichen Verfahren die Darstellung einiger homologer Sulfonsäuren in Form ihrer Natriumsalze gelungen sei. Die *m*-Sulfonsäure des Acetanilids hat in gleicher Weise später Eger³⁾ als Baryumsalz aus *m*-aminobenzolsulfonsäurem Baryum und Essigsäureanhydrid erhalten. Der Versuch von Nietzki und Benckiser, die *p*-Acetanilinsulfonsäure durch Behandlung ihres Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff zu isolieren, scheiterte an der leichten Verseifbarkeit der freien Säure.

Eine zweite Bildungsweise dieser Säure haben ferner die eben genannten Forscher⁴⁾ bei der Darstellung der 2-Nitranilin-4-sulfonsäure beobachtet. Durch Erwärmen von Acetanilid mit rauchender Schwefelsäure entstand nämlich eine Lösung der *p*-Acetanilinsulfonsäure.

Bei Sulfirungsversuchen nun, die ich mit Acet-*m*- und -*p*-Xylid anstellte, ist es mir gelungen, die entsprechenden Sulfonsäuren in reiner Form zu isolieren; unter Einhaltung der gleichen Bedingungen konnte ich schliesslich auch die Acetyl-*o*- und -*p*-Toluidinsulfonsäuren, sowie die *p*-Acetanilinsulfonsäure in freiem Zustande gewinnen.

Experimentelles.

Acetyl-1, 4, 2-Xylidin-5-Sulfonsäure.

In 130 g rauchende Schwefelsäure (von ca. 20 pCt. Schwefelsäureanhydrid-Gehalt) werden 40 g reines Acet-*p*-Xylid (vom Schmp. 140–141°) langsam eingetragen, sodass die Temperatur nicht über 40° steigt. Dann erwärmt man noch 2–3 Stdn. im Wasserbade auf

¹⁾ Diese Berichte 32, 880.

²⁾ Diese Berichte 17, 707.

³⁾ Diese Berichte 21, 2580.

⁴⁾ Diese Berichte 18, 294.

40°, bis eine Probe in verdünntem Alkali klar löslich ist. Nach dem Erkalten wird das Sulfurirungsgemisch in 300–400 ccm Eiswasser allmählich eingeführt und die erhaltene Lösung mit Eis oder besser mit einem Kältegemisch abgekühlt, wobei die Lösung bald zu einem dicken Brei von Krystallnadeln erstarrt. Durch Absaugen mittels der Saugpumpe wird die überschüssige Schwefelsäure grösstentheils entfernt. Zur völligen Reinigung werden die Krystalle in wenig Wasser von 30–40° gelöst; die Lösung wird filtrirt und mit ca. $\frac{1}{2}$ Volumen rauchender Salzsäure versetzt. Beim Abkühlen krystallisirt die Acetyl-*p*-Xylidinsulfonsäure in langen, weissgrauen Nadeln aus, welche abgesogen und mit verdünnter Salzsäure gewaschen werden. Das Trocknen erfolgt zunächst im Vacuumexsiccator über Kalk, dann im Trockenschranke bei 100–105°. Die Sulfonsäure enthält 2 Moleküle Krystallwasser, welches bei 100° entweicht.

1.7185 g Sbst. exsiccator trocken verlor bei 100° 0.2153 g Wasser.

Ber. 2 Mol. H₂O 12.9. Gef. 2 Mol. H₂O 12.6.

0.2096 g Sbst.: 0.1053 g H₂O, 0.3791 g CO₂. — 0.2043 g Sbst.: 11.1 ccm N (21.5°, 764.3 mm). — 0.2231 g Sbst.: 0.2071 g BaSO₄.

C₁₀H₁₃NSO₄. Ber. C 49.33, H 5.35, N 5.76, S 13.16.

Gef. » 49.33, » 5.54, » 6.10, » 12.30.

Die Ausbeute an Sulfonsäure betrug ca. 90 pCt. der Theorie.

Löslichkeitsverhältnisse: sehr leicht in Wasser löslich (in kaltem Wasser etwa 1:2), leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Eisessig, unlöslich in Aether.

Bei der Verseifung, welche leicht durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalien erfolgt, erhält man die von Noelting, Witt, Forel¹⁾ aus *p*-Xylidin und rauchender Schwefelsäure dargestellte 1,4,2-Xylidin-5-sulfonsäure. Die Identität der Säuren ergab sich aus der leichten Ueberführbarkeit in Xylochinon durch Oxydation mittels Chromsäure.

Acetyl-1,3,4-Xylidin-6-sulfonsäure.

Acet-*a-m*-Xylid wurde in die dreifache Menge rauchender Schwefelsäure, genau wie bei dem vorigen Versuch, eingetragen und noch 2 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen, bis Alles in Lösung gegangen war. Die Abscheidung und Reinigung der Säure erfolgte ebenso wie bei der *p*-Säure. Die Verbindung krystallisirt aus der concentrirten, wässrigen Lösung beim Versetzen mit Salzsäure in kleinen, weissen, quadratischen Säulen aus. Lässt man die wässrige Lösung dagegen im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man schöne, durchsichtige, grosse Tafeln. In beiden Fällen war jedoch der Krystallwassergehalt der gleiche, nämlich 2 Mol.

¹⁾ Diese Berichte 18, 2664.

0.7800 g Sbst. verlor bei 100—130° 0.0988 g H₂O. — 2.4099 g Sbst. verlor bei 100—130° 0.3167 g H₂O.

Ber. 2 Mol. H₂O 12.90. Gef. H₂O 12.68, 13.14.

0.2157 g Sbst.: 0.3887 g CO₂, 0.1054 g H₂O. — 0.1883 g Sbst.: 10.2 ccm N (21.5°, 758 mm).

C₁₀H₁₃NSO₄. Ber. C 49.38, H 5.35, N 5.76.

Gef. » 49.15, » 5.43, » 6.10.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen der *p*-Säure analog. Das Baryumsalz der Säure, mittels Baryumcarbonat hergestellt, ergab eine syrupöse Lösung, die erst bei längerem Eindampfen fest wurde. Durch Umsetzen mit Soda kann aus dem Baryumsalz leicht das Natriumsalz in Form eines weissen Pulvers gewonnen werden.

In analoger Weise gelang es, aus Acet-*o*-toluid eine in feinen, weissen Nadeln krystallisierende Sulfonsäure, aus Acet-*p*-toluid eine in weissen Blättchen krystallisierende Sulfonsäure zu gewinnen. *p*-Acet-anilinsulfonsäure endlich wurde in Form feiner, verfilzter Nadeln erhalten. Alle diese Verbindungen sind mit Ausnahme der Letzteren in reinem Zustande gut haltbar. Auch aus den Benzoylverbindungen der Xylidine wurden auf dem gleichen Wege reine Sulfonsäuren erhalten. Nach Beendigung der Untersuchung soll über diese Körper eingehender berichtet werden.

Charlottenburg, April 1900. Technisch-Chemisches Laboratorium der kgl. Techn. Hochschule.

220. Alfred Junghahn und Max Neumann: Ueber Amidoazobenzoltrisulfosäure.

(Eingegangen am 3. Mai.)

Die durch Behandlung des Amidoazobenzolchlorhydrats mit rauchender Schwefelsäure nach dem Verfahren von Graessler¹⁾ erhaltene Amidoazobenzol-Monosulfosäure und -Disulfosäure sind seit Langem bekannt, und die Constitution dieser Verbindungen ist von Griess²⁾ und Eger³⁾ erforscht und aufgeklärt worden. Indem wir das bei der Darstellung oben genannter Säuren eingeschlagene Verfahren in geeigneter Weise abänderten, gelang es uns, eine Amidoazobenzoltrisulfosäure zu erhalten.

Man verfährt hierbei, wie folgt:

100 g salzsaures Amidoazobenzol werden in kleineren Portionen ziemlich schnell in 400 g rauchender Schwefelsäure von 33 pCt. Anhydridgehalt eingetragen. Hierbei steigt die Temperatur bald auf etwa

¹⁾ D. R.-Patent No. 4186.

²⁾ Diese Berichte 15, 2187.

³⁾ Diese Berichte 22, 849.

100°. Das weitere Eintragen des Salzes muss nun so schnell erfolgen, dass jedesmal unter starkem Blasenwerfen Salzsäure entweicht. Hierzu gehört allerdings einige Übung, da es vorkommt, dass bei zu schnellem Eintragen eine zu starke Erhitzung und theilweise Zersetzung der Masse eintritt. Die Anwendung eines Thermometers schliesst jedoch diese Gefahr aus. Meistens ist dann ein weiteres Erwärmen der Masse nicht nothwendig. Den Endpunkt der Reaction erkennt man daran, dass ein Theil der grünlich-schillernden Flüssigkeit mit gleichviel Wasser versetzt, keine oder nur wenige Nadeln von Amidoazobenzoldisulfosäure abscheidet. Ist die Reaction noch nicht beendigt, so erwärmt man noch 3–4 Stunden auf 100°, am besten unter Anwendung eines Rührers. Die nach der Sulfonirung erhaltene, grünlich schimmernde Flüssigkeit wird noch warm (da sie anderenfalls fest wird) in die zweifache Menge Eiswasser gegossen.

Nach kurzer Zeit hat sich die schwer lösliche Amidoazobenzolmonosulfosäure und der grösste Theil der Amidoazobenzoldisulfosäure ausgeschieden. Sie werden durch Absaugen entfernt, und das Filtrat wird in der Wärme mit Kalkmilch gesättigt. Durch Einleiten von Kohlensäure wird alsdann der in Lösung befindliche Kalk niedergeschlagen und ebenso durch längeres Kochen mit Baryumcarbonat der gelöste Gyps. In Lösung befindet sich nun noch amidoazobenzoltrisulfosaures Calcium und amidoazobenzoldisulfosaures Calcium, neben geringen Verunreinigungen. Zur weiteren Trennung führte man die Calciumsalze in die Kaliumsalze über. Das amidoazobenzoltrisulfosaure Kalium ist schwerer löslich und krystallisirt zuerst in grossen, monoklinen, orangerothern Krystallen aus. Die weitere Reinigung geschieht durch Umkrystallisiren aus Wasser und Kochen mit Thierkohle. Noch vollkommener gelingt die Reinigung und Trennung von den letzten Spuren Amidoazobenzoldisulfosäure, wenn man die heisse concentrirte Lösung des Kaliumsalzes mit dem zweifachen Volumen Salzsäure versetzt. Nach dem Erkalten ist dann die Amidoazobenzoltrisulfosäure als einfach-saures Kaliumsalz in stahlblauen Blättchen und die Amidoazobenzoldisulfosäure als solche in Nadeln fast vollständig auskrystallisirt. Man filtrirt ab und entfernt die Amidoazobenzoldisulfosäure durch Auskochen mit Alkohol. Das ungelöst gebliebene saure Kaliumsalz der Amidoazobenzoltrisulfosäure wird wieder in das neutrale Salz übergeführt und umkrystallisirt.

Es ergibt sich von selbst, dass die Durchführung des oben eingeschlagenen Weges im Laboratorium recht unbequem ist, da man stets mit grossen Niederschlägen und Flüssigkeitsmengen zu arbeiten hat. Wenn man auf gute Ausbeute verzichtet, kommt man bequemer und schneller zum Ziel, wenn man wie folgt arbeitet:

Man giesst das nach der Sulfurirung erhaltene Product in $\frac{3}{4}$ Vol. Eiswasser. Nach kurzer Zeit hat sich dann die Amidoazobenzoldisulfosäure ausgeschieden; man filtrirt die noch warme Lösung ab und lässt sie einen Tag lang im Eisschrank stehen. Meistens hat sich dann die Amidoazobenzoltrisulfosäure in silberglänzenden Blättchen abgeschieden und lässt sich leicht von der Mutterlauge durch Absaugen trennen. Die weitere Reinigung kann dann leicht, wie oben angegeben, erfolgen.

Ist nur wenig oder gar keine Trisulfosäure auskristallisirt, so kann man sie auch in Form ihres Natriumsalzes durch Aussalzen und nachheriges Abpressen erhalten.

Die freie Amidoazobenzoltrisulfosäure kann nur schlecht als solche gereinigt werden. Sie ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus letzterem Lösungsmittel lässt sie sich durch Aether fällen, und es gelang schliesslich auf diesem Wege unter grossen Verlusten ein reines Product zu erhalten.

0.2120 g Sbst.: 0.0470 g H_2O , 0.2540 g CO_2 . — 0.1912 g Sbst.: 0.8004 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{11}O_9S_3N_3$. Ber. C 32.95, H 2.52, S 21.90.

Gef. » 32.70, » 2.46, » 21.52.

Da sich die freie Säure nur sehr schwer in grösseren Mengen rein erhalten liess, wurde zu allen weiteren Arbeiten das gut krystallisirende und daher leicht rein zu erhaltende Kaliumsalz verwendet.

Kaliumbestimmung: 0.3101 g Sbst.: 0.1470 g K_2SO_4 .

$(NH_2)(KSO_3)_2C_6H_2.N_2.C_6H_4.SO_3K$. Ber. K 21.23. Gef. K 21.25.

Bei der Führung des Stellungsnachweises muss in Betracht gezogen werden, dass sich die Amidoazobenzoltrisulfosäure leicht durch weiteres Sulfuriren der Amidoazobenzoldisulfosäure erhalten lässt, zumal bei Gegenwart von Salzsäure. Die Stellung zweier Sulfosäuregruppen kann nach Eger als bekannt vorausgesetzt werden. Es bleibt also nur noch übrig, die Stellung der dritten Sulfogruppe festzulegen.

Es lag nahe, zu diesem Zweck den von Eger eingeschlagenen Weg zu betreten. Wir gaben also zu einer heissen, concentrirten Lösung des amidoazobenzoltrisulfosauren Kaliums soviel von einer Lösung von 40 g Zinnchlorür in 100 g concentrirter Salzsäure, bis Entfärbung eintrat. Die Zugabe muss möglichst rasch erfolgen, da sich sonst ein Theil als saures Kaliumsalz der Amidoazobenzoltrisulfosäure ungespalten ausscheidet. Sofort nach eingetretener Entfärbung krystallisirt ein weisser Körper in seidenglänzenden Blättchen aus. Man lässt erkalten und saugt die zu einem krystallinischen Brei erstarrte Masse ab. Dann löst man wieder in wenig kaltem Wasser, wobei ein Theil sich als schwer löslich erweist. Derselbe wird ab-

filtrirt und, wie zu erwarten war, durch die für Sulfanilsäure charakteristische Bromreaction als solche erkannt. Die Lösung wird durch Eindampfen concentrirt und dann mit concentrirter Salzsäure versetzt. Sofort fällt wieder der nunmehr als *p*-Phenylendiamindisulfosäure zu bezeichnende Körper in weissen Blättchen aus. Durch öfteres Wiederholen dieses Verfahrens kann man diese *p*-Phenylendiamindisulfosäure leicht rein erhalten. Die sehr fest anhaftende Salzsäure lässt sich durch mehrstündiges Trocknen bei 100° entfernen.

Stickstoffbestimmung. 0.8657 g Sbst.: 0.0379 g N.

$C_6H_4(NH_2)_2(SO_3H)_2$. Ber. N 10.44. Gef. N 10.39.

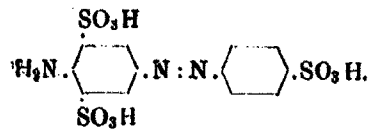
Da sich die so erhaltene Phenylendiamindisulfosäure als nicht bekannt erwies, musste, um zu einer bekannten Verbindung zu gelangen, ein weiterer Abbau versucht werden.

Eine Amidogruppe lässt sich leicht diazotiren, doch erwies sich das erhaltene Diazoprodukt als äusserst beständig. Selbst beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 150° gelang es nicht, die Diazogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen. Auch der von S. Haller vorgeschlagene Weg, die Diazogruppe durch Behandlung mit alkalischer Zinnchlorür-Lösung durch Wasserstoff zu ersetzen, führte zu keinem Resultate. Die Ueberführung in das entsprechende Hydrazin erwies sich ebenfalls als unmöglich, und es musste also auch der von Bayer vorgeschlagene Weg verlassen werden. Wir mussten damit leider auf eine Beweisführung in dieser Richtung verzichten.

Der Beweis der Stellung der dritten Sulfogruppe gelang endlich dadurch, dass wir versuchten, die *p*-Phenylendiamindisulfosäure zu nitriren. Uebergiesst man dieselbe mit rauchender Salpetersäure, so findet sofort unter starker Wärmeentwicklung eine heftige Reaction statt, und es resultirt Pikrinsäure, was sich wohl leicht, wie folgt, erklären lässt: Eine Amidogruppe, welche, wie schon angeführt, leicht diazotirt werden kann, wird auch durch die in der rauchenden Salpetersäure vorhandene salpetrige Säure diazotirt und sofort durch Hydroxyl ersetzt. Die zweite Amidogruppe wird zu einer Nitrogruppe oxydirt und die beiden Sulfogruppen werden durch 2 Nitrogruppen ersetzt. Der *p*-Phenylendiamindisulfosäure kommt die Constitution:

$C_6H_4(NH_2)_2(SO_3H)_2[NH_2:NH_2:SO_3H:SO_3H = 1:4:2:6]$

zu. Damit ist nun weiter bewiesen, dass die Amidoazobenzoltrisulfosäure nur die folgende Structur haben kann:



Salze der Amidoazobenzoltrisulfosäure.

Secundäres Kaliumsalz. Wie bereits angeführt wurde, liefert das tertiäre Kaliumsalz beim Versetzen mit einem Ueberschuss von rauchender Salzsäure nicht die freie Säure, sondern ein saures Salz, welches in dunkelblauen, grossen Blättchen krystallisirt:

0.2775 g Sbst.: 0.0960 g K_2SO_4 .

$(NH_2)(SO_3K)_2C_6H_3.N_2.C_6H_4.SO_3H$. Ber. K 15.20. Gef. K 15.49.

Baryumsalze. Das tertiäre Baryumsalz krystallisirt nur schwer in gelben Nadeln. Es ist in Wasser sehr leicht löslich. Durch Fällen der Lösung desselben mit concentrirter Salzsäure erhält man das in stahlblauen Blättchen krystallisirende secundäre Salz.

0.1400 g Sbst.: 0.0562 g $BaSO_4$.

$(NH_2)[(SO_3)_2Ba].C_6H_3.N_2.C_6H_4.SO_3H$. Ber. Ba 23.95. Gef. Ba 23.59.

Ammoniumsalz (tertiär). Das Ammoniumsalz krystallisirt in gelben Blättchen; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Diazo-azobenzoltrisulfosäure.

Wird das Kaliumsalz der Trisulfosäure in üblicher Weise diazotirt, so färbt sich die anfangs rothe Lösung braunroth und es krystallisirt nach Zusatz von Kochsalzlösung das diazoazobenzoltrisulfosaure Kalium aus. Da sich in diesem Salz keine Salzsäure vorfindet, so ist anzunehmen, dass ein inneres Salz vorliegt.

Kaliumbestimmung: 0.2275 g Sbst.: 0.0762 g K_2SO_4 .

$(N:N.SO_3)C_6H_3(SO_3K).N_2.C_6H_4.SO_3K$. Ber. K 14.89. Gef. K 15.00.

Dieses Diazoderivat krystallisirt gut in braunen Nadeln. Es zersetzt sich leicht an der Luft, lässt sich aber in verschlossenen Gefässen gut aufbewahren. Beim Kochen mit Wasser spaltet es leicht Stickstoff ab. Das hierbei resultirende Product konnte nicht rein erhalten werden. Beim Kochen mit absolutem Alkohol spaltet es unter Bildung von Aldehyd Stickstoffgas, wenn auch langsam, ab, und es resultirt ein rothes Pulver, jedenfalls das

saure azobenzoltrisulfosaure Kalium.

Mit kohlensaurem Kalium gesättigt, giebt es ein gelbes, ebenfalls nur schlecht krystallisirendes Präparat. Das saure, ebenso wie das neutrale Kaliumsalz konnten nicht analysenrein erhalten werden, doch dürfte ihre Zusammensetzung kaum zweifelhaft sein.

Farbstoffe.

Die Amidoazobenzoltrisulfosäure hat einen ausgesprochenen Farbstoffcharakter. Sie färbt Seide und Wolle im sauren Bade echt gelb. Das Gelb ist reiner, als das mit dem käuflichen Echtgelb ausgefärbte. Im Uebrigen verhalten sich beide Farbstoffe vollkommen gleich.

Ich versuchte die mit der Amidoazobenzoldisulfosäure erhaltenen Combinationen auch mit der Amidoazobenzoltrisulfosäure zu erhalten. Resultate wurden jedoch nur mit Phenol, mit β -Naphthol und mit *p*-Tolyl- β -Naphthylamin erzielt. Die färbereichen Eigenschaften der erhaltenen Combinationen sind den analogen, vom Echthgelb sich ableitenden ausserordentlich ähnlich. Die Nuancen spielen indessen immer mehr in's Gelbliche oder Bräunliche.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass der Eine von uns (M. N.) einige weitere Derivate der Amidoazobenzoltrisulfosäure und der *p*-Phenylendiamindisulfosäure hergestellt und untersucht hat, worüber demnächst berichtet werden wird.

Charlottenburg, Technisch-Chemisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule, April 1900.

221. Wilhelm Traube: Ueber eine neue Synthese des Guanins und Xanthins.

[Aus der chemischen Abtheilung des pharmakologischen Instituts zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 9. April.)

Durch die classischen Untersuchungen, welche wir Emil Fischer verdanken, ist die Chemie der Xanthin- und Harnsäure-Gruppe im Wesentlichen zum Abschluss gekommen, nachdem es E. Fischer gelungen ist, alle dahin gehörenden Verbindungen synthetisch durch einfache Reactionen zu gewinnen, die Beziehungen der Körper zu einander aufzuklären und damit alle in dieses Gebiet fallenden Constitutionsfragen zu lösen.

Wie ich neuerdings gefunden habe, kann man das zu der Xanthin-Gruppe zählende Guanin auch auf einem anderen, als dem von E. Fischer¹⁾ eingeschlagenen Wege durch Synthese bereiten, nämlich von der Cyanessigsäure aus.

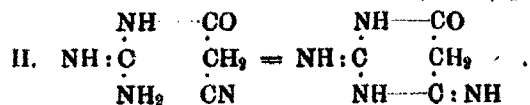
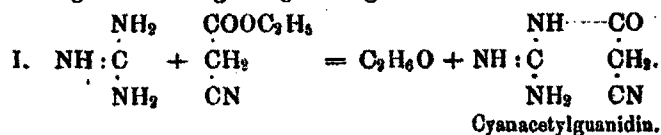
Da weiterhin das Guanin sich bekanntlich leicht durch salpetrige Säure in Xanthin überführen lässt, so ist damit auch für dieses und für die aus ihm durch Methylierung direct darstellbaren Basen Theobromin und Caffein ein neuer Zugang gefunden.

Die Cyanessigsäure in Gestalt ihres Aethylesters condensirt sich mit Guanidin zu dem Cyanacetylguanidin, welches zum Theil freiwillig gleich weiter eine Veränderung erleidet, indem es unter Ringchliessung in ein Pyrimidinderivat sich umlagert.

Diese Umwandlung, die auch durch Behandeln des Cyanacetylguanidins mit Alkalien bewirkt werden kann, beruht darauf, dass die

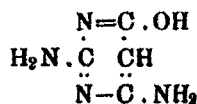
¹⁾ Diese Berichte 30, 2251.

Amidgruppe desselben mit der Cyangruppe unter Amidinbildung und Schliessung eines sechsgliedrigen Ringes zusammentritt.



Es ist die letztere Umwandlung eine ähnliche Reaction, wie die von R. Paschorr¹⁾ beobachtete interessante Umlagerung der *o*-Amidozimmtsäurenitrile in die isomeren Amidochinoline.

Das obige Pyrimidin kann als Imino-Malonylguanidin²⁾ oder zweckmässiger unter Zurückführung auf die tautomere Formel:



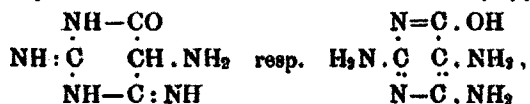
als 2.4-Diamino-6-oxy-pyrimidin bezeichnet werden.

In ihren chemischen Eigenschaften schliesst sich die neue Verbindung bis zu einem gewissen Grade an die Barbitursäure und mehr noch an das von Michael³⁾ und mir³⁾ dargestellte Malonylguanidin an.

Zwar ist das 2.4-Diamino-6-oxy-pyrimidin eine Base, während die Barbitursäure und auch das Malonylguanidin saure Eigenschaften besitzen; die besonders charakteristische Eigenschaft der letzteren beiden Verbindungen, mit salpetriger Säure unter Bildung entweder selbst oder in ihren Salzen lebhaft gefärbter Isonitrosoverbindungen zu reagieren, findet sich jedoch auch beim 2.4-Diamino-6-oxy-pyrimidin wieder.

Das Isonitrosoderivat desselben scheidet sich momentan beim Versetzen einer Lösung eines Salzes der Pyrimidinbase mit Natriumnitrit als schön rosenrother, in Wasser fast gänzlich unlöslicher Niederschlag aus, der weder basische noch saure Eigenschaften zeigt.

Durch Reduction mit Schwefelammonium geht dieser Isonitrosokörper fast quantitativ in das 2.4.5-Triamino-6-oxy-pyrimidin,



über.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1289.

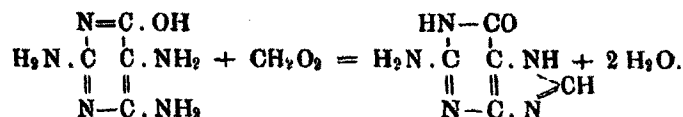
²⁾ Am. Chem. Journ. 9, 219.

³⁾ Diese Berichte 26, 2551.

Diese Verbindung ist eine kräftige zweisäurige Base, die mit den meisten Säuren schwer lösliche Salze bildet. Die Base selbst ist in Wasser verhältnissmässig leicht löslich und lässt sich daraus umkrystallisiren, ist aber schwer ganz rein zu gewinnen, da sie sich einerseits sehr leicht durch den Luftsauerstoff oxydirt, andererseits stets etwas Ammoniak aus ihr beim Lösen in heissem Wasser sich abspaltet.

In trockenem Zustande dagegen und ebenso in Gestalt ihrer Salze ist die Base unverändert haltbar.

Dieses 2.4.5-Triamino-6-oxy-pyrimidin geht nun beim Kochen mit starker Ameisensäure glatt über in Guanin nach der bekannten Reaction der Orthodiamine, beim Kochen mit Fettsäuren Anhydrobasen zu bilden.



Das Guanin ist hiernach die Methenylverbindung des 2.4.5-Triamino-6-oxy-pyrimidins.

Die Identität des synthetischen Productes mit dem Guanin wurde durch eine Vergleichung mit einer Probe der natürlichen Base festgestellt, ferner durch die für das Guanin als charakteristisch angegebenen Reactionen, sowie durch die Analyse der freien Base und ihres Sulfates.

Beim Behandeln mit salpetriger Säure nach der Methode von Strecker-Fischer ging das synthetische Product in einen Körper über, welcher sich in nichts vom natürlichen Xanthin unterschied. Er gab bei der Analyse die dafür berechneten Zahlen, gab mit Silbernitrat und Ammoniak eine gelatinöse, sich beim kurzen Kochen nicht verändernde Fällung u. s. w.

Um schliesslich jeden Zweifel an der Identität der durch Synthese erhaltenen Körper zu beheben, wurde dieselbe Methode befolgt, deren sich E. Fischer gelegentlich der von ihm ausgeführten Xanthinsynthesen¹⁾ zur Identificirung der gewonnenen Producte bediente; es wurde das synthetische Product in Derivate des Caffeins von charakteristischem Schmelzpunkt übergeführt.

Es wurde zunächst Bromxanthin gewonnen und dieses nach der Methode von E. Fischer durch Methylierung in wässrig-alkalischer Lösung in Bromcaffein übergeführt, welches den dafür angegebenen Schmelzpunkt zeigte. Das Bromcaffein wurde dann einerseits in Aethoxycaffein, andererseits durch Reduction in Caffein selbst umgewandelt.

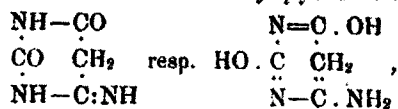
¹⁾ Diese Berichte 30, 2232 und 31, 2563.

Die vorstehend kurz skizzirte Synthese verläuft in ihren einzelnen Phasen sehr glatt und ist so leicht auszuführen, dass sie direct zur Darstellung des Guanins sowohl wie Xanthins Anwendung finden kann. Ich glaube, dass so diese beiden, in der organischen Welt weit verbreiteten, aber bisher schwer in grösserer Menge rein zu gewinnenden Körper nunmehr zu bequem erreichbaren Stoffen geworden sind.

Die Gewinnung von Caffein und Theobromin aus der Cyanessigsäure hat dagegen keinen praktischen Werth.

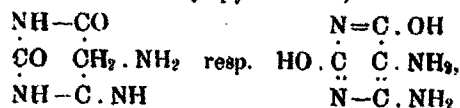
Ich habe ferner versucht, auch noch eine directe Synthese des Xanthins aus der Cyanessigsäure zu bewerkstelligen.

Man erhält, wie ich gefunden habe, durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf ein Gemenge von Harnstoff und Cyanessigsäure den Cyanacetylharnstoff, $H_2N.CO.NH.CO.CH_2.CN$, der auf einem etwas umständlicheren Wege schon vor längerer Zeit von Mulder¹⁾ dargestellt wurde. Diesen Cyanacetylharnstoff kann man nun durch Einwirkung nicht zu verdünnten Alkalis in eine isomere cyclische Verbindung in ein 4-Amino-2.6-dioxy-pyrimidin:



umwandeln, das auch als Iminobarbitursäure bezeichnet werden kann.

Diese Letztere giebt mit salpitriger Säure eine Isonitrosoverbindung sauren Charakters, welche schliesslich ihrerseits bei der Reduction das 4.5-Diamino-2.6-dioxy-pyrimidin,



liefert.

Dasselbe ist trotz der zwei Amidgruppen eine einsäurige Base, die ähnlich dem oben erwähnten 2.4.5-Triamino-6-oxy-pyrimidin sehr empfindlich gegen Oxydationsmittel ist.

Beim Kochen mit starker Ameisensäure geht dieses Diamin nicht in die zugehörige Methenylbase, das Xanthin, über, sondern es entsteht eine um ein Molekül Wasser reichere Verbindung, ein Formyl-derivat der Diaminobase, das sich seinerseits zweifellos noch wird in Xanthin verwandeln lassen.

Praktische Bedeutung für eine bequeme Darstellung dieses Letzteren würde diese Synthese indessen gegenüber der oben beschriebenen, welche über das Guanin führt, nicht besitzen, da sich einerseits die Bildung des Cyanacetylguanidins und isomeren 2.4-Diamino-6-oxy-pyr-

¹⁾ Diese Berichte 12, 466.

imidins viel leichter vollzieht, als diejenige des Cyanacetylharnstoffs resp. 4-Amino-2,6-dioxy-pyrimidins, und andererseits die Ueberführung des Guanins in Xanthin nach der von E. Fischer verbesserten Streckerschen Methode ein ohne wesentliche Verluste verlaufender Process ist.

Ich habe ferner aus dem Methylharnstoff und symmetrischen Dimethylharnstoff den Cyanacetylmethyl- und Cyanacetyldimethylharnstoff dargestellt und beide in die isomeren Pyrimidine übergeführt, um von diesen aus eventuell direct zu methylirten Xanthinen zu gelangen.

Eine neue Synthese des Hypoxanthins würde sich vielleicht ebenfalls von der Cyanessigsäure aus, unter Verwendung des Formamidins, nach einer der zur Synthese des Guanins führenden, analogen Reactionsfolge erreichen lassen.

Cyanacetylguanidin; 2,4-Diamino-6-oxypyrimidin.

40 g Guanidinchlorhydrat werden in nicht zu viel absolutem Alkohol gelöst und diese Flüssigkeit mit einer Auflösung von 10 g Natrium in ebenfalls absolutem Alkohol vermischt. Zu der vom ausfallenden Chlornatrium getrennten Lösung des freien Guanidins setzt man darauf ungefähr 48 g Cyanessigest¹⁾.

Die Flüssigkeit erwärmt sich bald ziemlich stark und die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages beginnt. Nach fünf bis sechs Stunden filtrirt man diesen, der aus fast reinem Cyanacetylguanidin besteht, ab und gewinnt durch Eindampfen des Filtrats das gleichzeitig entstandene 2,4-Diamino-6-oxypyrimidin.

Sowohl das Cyanacetylguanidin wie das Pyrimidinderivat können durch Umkrystallisiren aus heissem Waaser gereinigt werden. Der letztere Körper scheidet sich dabei in Krystallen ab, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten; die Krystalle der ersteren Verbindung sind wasserfrei. Keine der beiden Verbindungen besitzt einen charakteristischen Schmelzpunkt.

Analyse des Cyanacetylguanidins:

0.1915 g Sbst.: 0.2609 g CO₂, 0.0920 g H₂O. — 0.1191 Sbst.: 44.8 ccm N (14°, 760 mm).

C₄H₆N₄O. Ber. C 38.09, H 4.75, N 44.44.

Gef. » 37.73, » 5.34, » 44.27.

Analyse des 2,4-Diamino-6-oxypyrimidins:

0.2242 g Sbst.: 0.2723 g CO₂, 0.1161 g H₂O. — 0.0964 g Sbst.: 32.4 ccm N (12°, 743 mm).

C₄H₆N₄O + H₂O. Ber. C 33.33, H 5.55, N 38.88.

Gef. » 33.07, » 5.75, » 38.90.

¹⁾ Man kann an Stelle des Guanidinchlorhydrats fast ebenso gut das wohlfeilere Rhodanat, gleichfalls unter Zusatz der äquivalenten Menge Natriumäthylat, anwenden; das Natrium scheidet sich in diesem Falle natürlich nicht aus, sondern bleibt mit Rhodanwasserstoff verbunden in der alkoholischen Lösung.

Giebt man zu der mit einem Molekül Salzsäure versetzten wässrigen Lösung des Cyanacetylguanidins Natriumnitrit hinzu, so scheidet sich allmählich ein intensiv gelb, bisweilen gelbgrün, gefärbter Niederschlag ab.

Die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten Substanz ergab:
0.1906 g Sbst.: 0.2176 g CO₂, 0.0615 g H₂O. — 0.0885 g Sbst.: 33.2 ccm N (11°, 763 mm).

C₄H₅N₅O₇. Ber. C 30.97, H 3.23, N 45.16.
Gef. » 31.14, » 3.58, » 44.94.

Die salpetrige Säure reagirt also unter Austritt von einem Molekül Wasser mit dem Guanidinderivat; ob hierbei die CH₂-, NH₂- oder NH-Gruppe angegriffen wird, bleibt weiterer Untersuchung vorbehalten.

Zur Ueberführung des Cyanacetylguanidins in das isomere Pyrimidinderivat trägt man Ersteres in stark verdünnte, heisse, wässrige Natronlauge ein und erhitzt rasch weiter bis zum Sieden, kühlt dann ab und versetzt mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, wodurch das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Sulfat der cyclischen Base gefällt wird. Auch das bei der Reaction zwischen Guanidin und Cyanessigester direct entstehende Pyrimidin gewinnt man für die weitere Verarbeitung zweckmässig ebenfalls als Sulfat, indem man die, wie oben erwähnt, nach dem Abfiltriren des Cyanacetylguanidins verbleibende alkoholische Flüssigkeit eindampft und dann mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser versetzt. Das aus Wasser umkrystallisirte Sulfat enthält ein Molekül Krystallwasser, welches bei 100° noch nicht entweicht.

0.2085 g Sbst.: 0.2012 g CO₂, 0.0727 g H₂O. — 0.0972 g Sbst.: 24.5 ccm N (17°, 770 mm). — 0.1536 g Sbst.: 0.0392 g BaSO₄.

(C₄H₅N₄O)₂H₂SO₄ + H₂O. Ber. C 26.09, H 4.35, N 30.04, S 8.70.
Gef. » 26.32, » 3.88, » 29.64, » 8.87.

Dieser Analyse zu Folge ist das 2.4-Diamino-6-oxy-pyrimidin eine-einsäurige Base. Das salzsaure und salpetersaure Salz derselben sind in Wasser leicht löslich. Von den Salzen des isomeren Cyanacetylguanidins ist auch das Sulfat leicht löslich.

Löst man das Sulfat des 2.4-Diamino-6-oxy-pyrimidins in siedendem Wasser und fügt überschüssige Natriumnitritlösung zu, so scheidet sich fast augenblicklich ein schön rosenrother Niederschlag der Iso-nitroso-Verbindung aus. Derselbe besteht aus mikroskopisch feinen Nadelchen und ist gleich chemisch rein. In Wasser ist er kaum löslich, ebensowenig in Alkohol oder ähnlichen Lösungsmitteln. Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur auch weder in Säuren noch in Alkalien, während beim Erwärmen damit Zersetzung eintritt.

0.2528 g Sbst.: 0.2852 g CO₂, 0.0774 g H₂O. — 0.1168 g Sbst.: 44.4 com. N (12°, 751 mm).

C₄H₅N₅O₃. Ber. C 30.96, H 3.22, N 45.16.

Gef. » 30.78, » 3.41, » 44.78.

Da das schwefelsaure Salz des 2.4-Diamino-6-oxy-pyrimidins auch von heissem Wasser grosse Mengen zur Lösung bedarf, so kann man bei der Verarbeitung grösserer Quantitäten zur Vermeidung allzu-erheblicher Flüssigkeitsmengen dem Lösungswasser Natriumacetat zusetzen, was die Löslichkeit des Sulfats bedeutend erhöht. Die Reaction der salpetrigen Säure tritt dann aber erheblich langsamer ein, und es ist in manchen Fällen nöthig, zur Vervollständigung derselben zum Schlusse noch etwas verdünnte Schwefelsäure der Flüssigkeit zuzufügen.

Aus 40 g Guanidinchlorhydrat und der nöthigen Menge Cyanessigester erhält man im Ganzen 45 g 2.4-Diamino-6-oxy-pyrimidinsulfat — etwa 60 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute — die ihrerseits ungefähr 37 — 38 g Isonitrosoverbindung liefern, d. h. annähernd die theoretisch berechnete Menge.

2.4.5-Triamino-6-oxy-pyrimidin.

Zur Reduction des Isonitrosokörpers trägt man denselben fein gepulvert in die etwa 15 — 20-fache Menge heissen Wassers ein und fügt allmählich die dreifache Menge (auf angewendete Isonitrosoverbindung berechnet) käuflicher Ammoniumsulfidlösung kalt hinzu. Man erhitzt dann vorsichtig weiter bis zur beginnenden Reaction, die unter lebhaftem Aufwallen und Abscheidung von viel Schwefel eintritt, bevor der Siedepunkt der Flüssigkeit erreicht ist. Schliesslich erhitzt man zum Sieden und kocht bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs, doch muss man sich überzeugen, ob der Schwefelniederschlag rein gelb ist, oder noch Theilchen des rothen Isonitrosokörpers beigemengt enthält. Ist dies der Fall, so muss noch etwas Schwefelammonium zugesetzt werden. Ist die Reduction beendet, so saugt man vom Schwefel ab und lässt das Filtrat erkalten. Es scheidet sich dann aus demselben, falls es nicht zu verdünnt ist, der grösste Theil der Triaminoverbindung als schweres, mehr oder weniger gelb gefärbtes Krystallpulver ab.

Aus dem Filtrat von diesem gewinnt man den Rest des gebildeten Triamins als schwer lösliches Sulfat durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure.

Aus 20 g Isonitrosoverbindung wurden 10.5 g freie Triaminobase und die gleiche Menge Sulfat erhalten, was ca. 90 pCt. der theoretisch berechneten Ausbeute entspricht.

Hat man bei der Reduction des Isonitrosokörpers die letzten Reste des Schwefelwasserstoffs durch Kochen entfernt, so nimmt die

ammoniakalische Lösung bei der Berührung mit der Luft durch Oxydation augenblicklich eine intensiv violette Farbe, ähnlich der einer Permanganatlösung an, was man vermeiden kann, wenn man der Lösung wieder eine Spur Schwefelammonium zufügt.

Man kann das 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle und ein wenig eines passenden Reductionsmittels, z. B. farblosen Schwefelammoniums, umkrystallisiren und erhält es dann in fast farblosen Krystallen, die jedoch, wie die davon ausgeführten Analysen zeigten, noch nicht ganz rein sind. Es ist eben eine Oxydation durch den Luftsauerstoff nicht gänzlich zu vermeiden und ebenso wenig die Entwicklung von etwas Ammoniak aus der Base beim Erwärmen mit Wasser.

Für die weitere Verarbeitung auf Guanin ist die Base übrigens, wie man sie nach den obigen Angaben bei der Reduction direct erhält, genügend rein. Auch ist sie, einmal getrocknet, beliebig lange haltbar.

Sehr leicht lassen sich in völlig reinem Zustande ihre Salze, z. B. das oben schon erwähnte, in Wasser schwer lösliche Sulfat darstellen. Man erhält es nach dem Umkrystallisiren in fast farblosen, feinen Nadelchen, die je ein Molekül Schwefelsäure und Base und ausserdem ein Molekül Krystallwasser enthalten.

0.2619 g Sbst.: 0.1795 g CO₂, 0.1069 g H₂O. — 0.1174 g Sbst.: 26.9 ccm N (18°, 769 mm). — 0.1983 g Sbst.: 0.1796 g BaSO₄.

C₄H₇N₅O. H₂SO₄ + H₂O. Ber. C 18.28, H 4.28, N 27.23, S 12.45.
Gef. » 18.69, » 4.54, » 26.81, » 12.44.

Das Krystallwasser entweicht beim Erhitzen des Salzes auf 130°. 1.1725 g Sbst verloren 0.0831 g H₂O.

Ber. für 1 Mol. Krystallwasser 7.00. Gef. H₂O 7.10.

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.2094 g Sbst.: 0.1542 g CO₂, 0.0730 g H₂O. — 0.1091 g Sbst.: 26.8 ccm N (9°, 756 mm). — 0.1665 g Sbst.: 0.1645 g BaSO₄.

C₄H₇N₅O. H₂SO₄. Ber. C 20.08, H 3.77, N 29.29, H₂SO₄ 41.01.
Gef. » 20.08, » 3.87, » 29.38, » 41.55.

Guanin.

Zur Ueberführung in das Guanin kann man sich entweder des freien, wie schon gesagt, nicht nothwendig reinen 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidins, wie man es direct bei der Reduction der Isonitroseverbindung erhält, bedienen, oder aber des schwefelsauren Salzes.

Man löst die Base resp. das Sulfat unter Zusatz der äquivalenten Menge Ameisensauren Natriums, in der 8—10-fachen Menge etwa 90-procentiger Ameisensäure und kocht 4—5 Stdn. in einem Kolben am Rückflusskühler. Bisweilen scheidet sich ein Theil des gebildeten Guanins schon während des Kochens, vermuthlich an Ameisensäure

gebunden, aus und verursacht dann heftiges Stossen. Man thut in diesem Falle gut, vom Niederschlage abzufiltriren und das Filtrat von Neuem zu kochen.

Will man untersuchen, ob alles Triaminoxypyrimidin in Guanin übergegangen ist, so verdampft man eine kleine Probe des Reactionsgemisches auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade zur Trockne, setzt zum Rückstand einige Tropfen rauchender Salpetersäure und dampft von Neuem ein, um zu sehen, ob nunmehr ein rein gelb gefärbter Rückstand hinterbleibt. Ist dies der Fall, so ist kein Triamin mehr vorhanden, dessen Gegenwart sich vielmehr dadurch zu erkennen giebt, dass der beim Abdampfen mit Salpetersäure verbleibende Rückstand nicht rein gelb, sondern an den Rändern namentlich roth und violett gefärbt ist.

Ist die Umwandlung des Triamins in Guanin beendet, so wird der Inhalt des Kolbens in einer Schale auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. der Rückstand in nicht zu verdünnte Schwefelsäure eingetragen und erhitzt, bis völlige Lösung erfolgt ist. Darauf wird noch einige Zeit unter Zusatz von Thierkohle weiter gekocht, schliesslich filtrirt und aus dem Filtrat durch Ammoniak noch etwas gelb gefärbtes Guanin ausgefällt. Zur völligen Reinigung wird dieses abermals unter Zusatz von Thierkohle in verdünnter Schwefelsäure gelöst und aus der filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten als Sulfat gewonnen.

Aus der Lösung des Letzteren wird nunmehr durch Ammoniak chemisch reines Guanin niedergeschlagen.

Aus 10g 2.4.5-Triamino-6-oxy-pyrimidin erhält man 7-8g Guanin.

Analyse der bei 120° getrockneten Verbindung:

0.2027 g Sbst.: 0.2929 g CO₂, 0.0692 g H₂O. — 0.1083 g Sbst.: 43.2 com N (15.5°, 755 mm).

C₅H₅N₅O. Ber. C 39.74, H 3.31, N 46.36.

Gef. » 39.41, » 3.79, » 46.81.

Die Krystallwasserbestimmung des lufttrocknen Sulfats ergab:

1.5917 g Substanz verloren bei 120° 0.1297 g H₂O. — 1.3226 g Substanz verloren bei 120° 0.1092 g H₂O.

(C₅H₅N₅O)₂H₂SO₄ + 2 H₂O. Ber. H₂O 8.26. Gef. H₂O 8.15, 8.25.

Analyse des getrockneten Sulfats:

0.2340 g Sbst.: 0.255 g CO₂, 0.0692 g H₂O. — 0.1004 g Sbst.: 29.8 com N (14°, 756 mm). — 0.2002 g Sbst.: 0.1197 g BaSO₄.

(C₅H₅N₅O)₂H₂SO₄. Ber. C 30.00, H 3.00, N 35.00, H₂SO₄ 24.50.

Gef. » 29.73, » 3.29, » 34.73, » 25.08.

Das synthetische Guanin lieferte, wie die natürliche Base, beim Abdampfen mit rauchender Salpetersäure einen gelben, glänzenden Rückstand, der beim Betupfen mit Kali gelbroth wurde und sich beim darauf folgenden Erhitzen violettroth färbte.

Die Lösung des salzsauren Salzes, der Base wurde durch Kaliumchromat und Kaliumferricyanid gefällt unter Bildung der entsprechenden Guaninsalze.

Zur Ueberführung des Guanins in Xanthin wurde nach der von E. Fischer¹⁾ verbesserten Strecker'schen Methode verfahren. Es wurde das Guanin in heisser, verdünnter Schwefelsäure gelöst, Natriumnitrit zugesetzt, das ausgeschiedene, noch gefärbte Xanthin zur Reinigung in heisser, verdünnter Natronlauge gelöst und sodann bei Siedehitze durch Essigsäure als schwerer, leicht zu filtrirender, farbloser Niederschlag wieder gefällt.

0.2037 g Sbst: 0.2925 g CO₂, 0.0524 g H₂O. — 0.1088 g Sbst: 34.7 ccm N (12°, 735 mm).

C₅H₄N₄O₂. Ber. C 39.47, H 2.63, N 36.84.

Gef. » 39.16, » 2.86, » 36.78.

Das synthetische Xanthin gab die für das natürliche Product angegebenen Reactionen; es gab beim Abdampfen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 einen gelblichen Rückstand, der sich mit Alkalien gelbroth und beim darauf folgenden Erhitzen violetroth färbte. Die ammoniakalische Lösung gab mit Silbernitrat den charakteristischen gelatinösen Niederschlag, der sich beim kurzen Kochen nicht färbte.

Schliesslich wurde das synthetische Product noch in Caffein und Caffeinderivate übergeführt.

Es wurden nach der Vorschrift von E. Fischer²⁾ 2 g des Präparates mit 5 g Brom im geschlossenen Rohr 12 Stunden lang auf 100° erhitzt, das gebildete Bromxanthin in Wasser, welches drei Mol.-Gew. Kalihydrat enthielt, gelöst und mit drei Molekülen Jodmethyl mehrere Stunden unter steter Bewegung auf 80° erhitzt. Es wurde so Bromcaffein vom Schmp. 206° erhalten. Ein Theil desselben wurde dann noch durch Erwärmen mit alkoholischem Kali in Aethoxycaffein, Schmp. 140°, verwandelt, ein anderer mit Zinkstaub reducirt und so ein Präparat von dem Schmelzpunkt und den sonstigen Eigenschaften des Caffeins erhalten.

Cyanacetylharnstoff.

Zur Gewinnung des Cyanacetylharnstoffs verfuhr Mulder³⁾ in der Weise, dass er zuerst durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Cyanessigsäure das Cyanacetylchlorid, wenn auch nicht in reinem Zustande, als ein in Schwefelkohlenstoff lösliches, nicht destillirbares Oel darstellte und dieses dann mit Harnstoff zusammenbrachte. Einfacher kann man zur Gewinnung des Cyanacetylcarbamids in der Weise verfahren, dass man das Säurechlorid nicht erst gesondert darstellt, sondern zu einem Gemenge von Phosphoroxychlorid und Cyan-

¹⁾ Ann. d. Chem. 215, 309.

²⁾ Diese Berichte 31, 2563.

³⁾ Diese Berichte 12, 466.

essigsäure Harnstoff zuzügt, wobei das sich bildende Cyanessigsäurechlorid gleich zur Bildung des Harnstoffderivats verbraucht wird. Es ist dies ein Verfahren, welches dem von Grimaux bei der Synthese der Barbitursäure aus Malonsäure, Phosphoroxychlorid und Harnstoff angewendeten nachgebildet ist.

Cyanessigsäure wird in einem Becherglase mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphoroxychlorid bis zur Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und zu dem wieder erkalteten Gemisch allmählich feingepulverter, getrockneter Harnstoff zugefügt und zwar etwa die dreifache Gewichtsmenge der angewandten Cyanessigsäure. Die Masse verflüssigt sich allmählich unter gelindem Erwärmen, bis in den meisten Fällen spontan eine Reaction erfolgt, in deren Verlauf die ganze Masse wieder erstarrt. Tritt dies nicht freiwillig ein, so muss man das Gefäss sehr vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmen bis zum Festwerden des Inhaltes. Man lässt darauf erkalten und versetzt das fast farblose Reactionsproduct mit nicht zu viel Wasser, arbeitet die Masse damit durch und lässt einige Stunden ruhig stehen. Hierbei bleibt der gebildete Cyanacetylharnstoff fast rein zurück, während die anderen Stoffe in Lösung gehen. Der Körper wird zur völligen Reinigung aus Wasser umkrystallisirt und dabei in farblosen Krystallen vom Schmp. 209° erhalten.

0.1979 g Sbst.: 0.2716 g CO₂, 0.0741 g H₂O. — 0.0921 g Sbst.: 26 ccm N (18°, 769 mm).

C₄H₅N₃O₇. Ber. C 37.79, H 3.94, N 33.07
Gef. » 37.43, » 4.16, » 33.03.

Man thut gut, nicht zu grosse Quantitäten Cyanessigsäure auf einmal zu verarbeiten — höchstens etwa 25 g —, da sonst die Reaction leicht zu heftig werden kann unter Beeinträchtigung der Ausbeute.

Aus 25 g Cyanessigsäure wurden durchschnittlich etwa 29 g Cyanacetylharnstoff erhalten.

2.6-Dioxy-4-amino-pyrimidin.

Zur Ueberführung in das Aminodioxypyrimidin trägt man Cyanacetylharnstoff, etwa 5 g in jedem einzelnen Versuch, in die zwei- bis dreifache Gewichtsmenge 33-procentiger Natronlauge ein. Es erfolgt zuerst Lösung, dann unter gelinder Erwärmung Ausscheidung der Natriumverbindung des Harnstoffs; doch bald fängt die Masse an, sich von Neuem und zwar jetzt stärker zu erwärmen, verflüssigt sich wieder, um zum zweiten Male fest zu werden, nunmehr unter Bildung des Natriumsalzes des Dioxyaminopyrimidins.

Um dieses Letztere selbst zu gewinnen, versetzt man das Reactionsproduct bis zur deutlich sauren Reaction mit Essigsäure, wobei das Pyrimidin als farbloses Krystallpulver ungelöst bleibt. Durch

Umkristallisiren aus Wasser erhält man es in gut ausgebildeten, durchsichtigen, farblosen Krystallen, die verkohlen, ohne vorher zu schmelzen.

0.2518 g Sbst.: 0.3478 g CO₂, 0.0942 g H₂O. — 0.1200 g Sbst.: 34.5 ccm N (15°, 754 mm).

C₄H₅N₃O₇. Ber. C 37.79, H 3.94, N 33.07.
Gef. » 37.61, » 4.18, » 33.37.

Die Verbindung reagirt sowohl als schwache Base, die sich sehr leicht in Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure löst, als auch als Säure, indem sie, wie schon angegeben, ein Natriumsalz zu bilden im Stande ist.

Zur Nitrosirung löst man die Verbindung in stark verdünnter Natronlauge, versetzt mit einem geringen Ueberschuss von salpetrig-saurem Natrium und giebt zu der abgekühlten und in steter Bewegung gehaltenen Flüssigkeit allmählich verdünnte Schwefelsäure. Es entsteht zuerst eine rothe Lösung und dann in dieser ein violetter Niederschlag.

Sobald salpetrige Säure anfängt zu entweichen, übersättigt man mit Ammoniak, worauf Lösung und nach kurzer Zeit die Abscheidung eines rosenrothen Niederschlages, des Natriumsalzes der gebildeten Isonitrosoverbindung, erfolgt.

4.5-Diamino-2.6-dioxy-pyrimidin.

Zur Reduction trägt man die eben erwähnte rothe Natriumverbindung, ohne sie weiter zu reinigen, in heisses Wasser ein, fügt Ammoniumsulfidlösung zu, kocht bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffs und filtrirt schliesslich vom ausgeschiedenen Schwefel ab. Da das Diaminodioxypyrimidin in Wasser leicht löslich ist, so scheidet sich aus dem Filtrat nichts ab. Hat man die Reduction in concentrirter Lösung vorgenommen, so kann man aus dem Filtrat vom Schwefel die Base, zum Theil wenigstens, durch Zusatz von Alkohol und Aether als farbloses, sehr leichtes Krystallpulver ausfällen. Man gewinnt die Verbindung jedoch besser und zwar fast quantitativ durch Zusatz von Schwefelsäure zu der, wie angegeben, vom Schwefel getrennten Flüssigkeit, als in Wasser äusserst schwer lösliches, schwefelsaures Salz.

Es wird durch Umkristallisiren aus viel heissem Wasser leicht völlig rein erhalten. Der Analyse dieses Salzes zu Folge ist das 4.5-Diamino-2.6-dioxy-pyrimidin eine einsäurige Base.

0.1972 g Sbst.: 0.1189 g CO₂, 0.0787 g H₂O. — 0.1096 g Sbst.: 24.2 ccm N (14°, 763 mm). — 0.2022 g Sbst.: 0.1157 g BaSO₄.

(C₄H₅N₄O₂)₂H₂SO₄ + 1½ H₂O. Ber. C 23.47, H 4.16, N 27.38, H₂SO₄ 28.98.
Gef. » 23.36, » 4.43, » 27.33, » 24.04.

Die Verbindung reducirt ammoniakalische Silberlösung bei gelindem Erwärmen unter Spiegelbildung und wird auch durch den Luftsauerstoff oxydirt, unter Bildung eines rostbraunen, flockigen Niederschlages.

Kocht man das Sulfat der Base, unter Zusatz der äquivalenten Menge Natriumformiat, mit der 10—15-fachen Gewichtsmenge etwa 90-procentiger Ameisensäure, so erfolgt nach einiger Zeit Auflösung und später Bildung eines Niederschlages.

Zur Reinigung kann man diesen entweder aus Wasser unkrySTALLISIREN, oder ihn in verdünntem Alkali lösen und mit Essigsäure wieder fällen. Er ist der Analyse nach ein Formylderivat des 4.5-Diamino-2.6-dioxy-pyrimidins.

0.2015 g Sbst.: 0.2468 g CO₂, 0.0756 g H₂O. — 0.0964 g Sbst.: 25.6 ccm N (15°, 764 mm).

C₅H₈N₄O₃ + 1/2 H₂O. Ber. C 38.54, H 3.91, N 31.28.

Gef. » 38.40, » 4.17, » 31.28.

Durch Erhitzen auf 150° wird die Substanz wasserfrei.

0.1420 g Sbst.: 39 ccm N (13°, 766 mm).

C₅H₈N₄O₃. Ber. N 32.94. Gef. N 32.71.

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man das freie Diaminodioxypyrimidin mit wasserfreier Ameisensäure kocht.

Die Formylverbindung besitzt saure Eigenschaften und bildet z. B. ein gut krystallisirendes Natriumsalz.

Beim Erwärmen mit Mineralsäuren wird sie unter Abspaltung von Ameisensäure in das 4.5-Diamino-2.6-dioxy-pyrimidin zurückverwandelt.

Hrn. Dr. Felix Heinemann, der mich bei der Ausführung der vorstehend beschriebenen Versuche mit grossem Eifer und Geschick unterstützte, sage ich hierfür meinen verbindlichsten Dank.

222. Wilhelm Traube und Ernst v. Wedelstädt:

Zur Kenntniss des Phenylcyanamids.

[Aus der chemischen Abtheilung des pharmakologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 2. Mai.)

Die kürzlich veröffentlichte Arbeit von Julius Stieglitz und Ralph H. Mc. Kee: »Ueber die Sauerstoffäther der Harnstoffe«¹⁾, die sich unter Anderem auch mit der Einwirkung des Natriumäthylats auf Cyanamide beschäftigt, veranlasst uns, einige Versuche, ebenfalls die Cyanamide betreffend, schon jetzt vor ihrem Abschlusse, kurz zu veröffentlichen.

¹⁾ Diese Berichte 33, 807.

Wir haben die Einwirkung von organischen Halogenverbindungen auf die mit Natriumäthylat versetzten alkoholischen Lösungen, d. h. also auf die Natriumsalze der Cyanamide, speciell des leicht zugänglichen Phenylcyanamids, einer näheren Untersuchung unterzogen und haben dabei gefunden, dass auf diese Weise sehr leicht unter Austritt von Halogennatrium mannigfache Derivate des Phenylcyanamids entstehen, die zum Theil sehr reactionsfähig zu sein scheinen.

Durch Einwirkung von Methyljodid auf eine mit Natriumäthylat versetzte alkoholische Phenylcyanamid-Lösung wurde so das Methylphenylcyanamid vom Schmp. 30° erhalten, das neuerdings auch von Wallach ¹⁾ aus Bromcyan und Methylanilin und von J. Stieglitz und R. H. Mc. Kee ²⁾ durch Entschwefeln des Methylphenylthioharnstoffs dargestellt worden ist.

Aus Benzylchlorid und Natriumphenylcyanamid entstand das schön krystallisirende, bei 64° schmelzende, benzylirte Phenylcyanamid.

0.2536 g Sbst.: 0.7489 g CO_2 , 0.1290 g H_2O . — 0.1564 g Sbst.: 18.6 ccn N (15° , 764 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3$. Ber. C 80.77, H 5.77, N 13.46.

Gef. » 80.54, » 5.65, » 14.01.

Der Körper ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird er unter Abspaltung der Cyangruppe in Benzylanilin übergeführt.

Aus Aethylenbromid und der Natriumverbindung des Phenylcyanamids kann man je nach den Mengenverhältnissen der beiden reagirenden Substanzen zwei verschiedene Körper erhalten, entweder das Bromäthylphenylcyanamid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CN})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$, oder das Diphenyl-dicyan-äthylendiamin,

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CN})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CN})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Um die erstere Verbindung darzustellen, fügt man zu einer alkoholischen Lösung des Natriumphenylcyanamids einen grossen Ueberschuss von Aethylenbromid (etwa drei Moleküle auf ein Molekül Cyanamid) und kocht ungefähr eine halbe Stunde am Rückflusskühler. Darauf verdampft man den grössten Theil des Alkohols, treibt das nicht angegriffene Aethylenbromid mit Wasserdampf ab und versetzt den Rückstand mit Aether, der alles Bromäthylphenylcyanamid aufnimmt, während das gleichzeitig entstandene Di-phenyl-di-cyan-äthylendiamin im Wasser suspendirt zurückbleibt.

Nach dem Abdunsten des Aethers verbleibt ein Oel, das bald zu schönen Krystallen erstarrt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, zeigen dieselben den Schmp. 42° .

¹⁾ Diese Berichte 32, 1495.

²⁾ Diese Berichte 33, 808.

0.2011 g Sbst.: 0.3546 g CO₂, 0.0768 g H₂O. — 0.1881 g Sbst.: 14.7 ccm N (18°, 755 mm).

C₉H₉N₃Br. Ber. C 48.00, H 4.00, N 12.44.
Gef. » 48.09, » 4.24, » 12.24.

Durch Behandeln mit alkoholischer Natronlauge wird das Brom-äthylphenylcyanamid leicht in eine bromfreie Verbindung übergeführt, deren Constitution noch nicht aufgeklärt ist.

Während bei den oben angegebenen Versuchsbedingungen die Reaction zwischen Aethylenbromid und Phenylcyanamid das Diphenyl-dicyan-äthylendiamin nur in verhältnissmässig geringer Menge liefert, entsteht dieser Körper ausschliesslich beim Kochen von einem Mol.-Gew. Aethylenbromid mit zwei Mol.-Gew. Natriumphenylcyanamid in alkoholischer Lösung.

Das Derivat des Aethylendiamins schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 133°.

0.2002 g Sbst.: 0.5858 g CO₂, 0.0987 g H₂O. — 0.0998 g Sbst.: 18.2 ccm N (17°, 767 mm).

C₁₅H₁₄N₄. Ber. C 73.28, H 5.34, N 21.87.
Gef. » 72.99, » 5.47, » 21.85.

Der Körper besitzt kaum noch basische Eigenschaften. Kocht man ihn etwa 30 Minuten lang mit 20-procentiger Salzsäure, so geht er allmählich in Lösung, indem die eine seiner beiden Cyangruppen in Gestalt von Kohlensäure und Ammoniak abgespalten wird.

Das Reactionsproduct bleibt auch nach dem Erkalten in der Säure gelöst und wird daraus durch Zusatz von Natronlauge in farblosen, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 162° schmelzenden Krystallen erhalten.

0.2214 g Sbst.: 0.6154 g CO₂, 0.1833 g H₂O. — 0.1268 g Sbst.: 20 ccm N (18°, 757 mm).

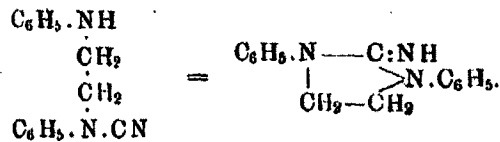
C₁₅H₁₃N₃. Ber. C 75.95, H 6.32, N 17.72.
Gef. » 75.82, » 6.68, » 17.87.

Der neue Körper besitzt im Gegensatz zu dem vorigen stark basische Eigenschaften; er bläut rothes Lakmuspapier und löst sich leicht auch in schwachen Säuren unter Salzbildung auf.

In Folge dieses ausgeprägt basischen Charakters ist es nicht wahrscheinlich, dass der Körper aus dem Diphenyl-di-cyan-äthylendiamin einfach durch Austausch einer Cyangruppe gegen Wasserstoff entstanden ist, da das so gebildete Diphenyl-cyan-äthylendiamin nur schwach basische Eigenschaften besitzen könnte.

Man muss vielmehr annehmen, dass letzterer Körper wohl intermediär entsteht, aber sich sogleich unter Ringschliessung in ein Derivat des Glyoxalins, ein Diphenyl-imino-tetrahydro-glyoxalin oder Aethylen-diphenyl-guanidin umlagert, indem die intact

gebliebene Cyangruppe mit der neu entstandenen Phenylaminogruppe unter Amidbildung zusammentritt:



Der Ringschluss erfolgt hier in ähnlicher Weise wie bei der von R. Pschorr beobachteten Umlagerung der *o*-Amidozimtsäurenitrile in Amidochinoline¹⁾.

Wir haben ferner aus Natriumphencylanamid und Chloressigester den Phenyl-cyan-amido-essigester vom Schmp. 49° erhalten.

0.2090 g Sbst.: 0.4933 g CO₂, 0.111 g H₂O. — 0.1322 g Sbst.: 16ccm N (18°, 760 mm).

C₁₁H₁₂N₂O₂. Ber. C 64.70, H 5.88, N 13.72.

Gef. » 64.35, » 5.90, » 13.94.

Auch Chloracetou wirkt energisch — und zwar schon in der Kälte — unter Abscheidung von Chlornatrium auf eine mit Natriumäthylat versetzte alkoholische Lösung von Phenyleyanamid ein, indem ein gut krystallisirender, bei 130° schmelzender, noch nicht näher untersuchter Körper sich bildet.

228. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XLVII. Natriumnaphtolate und α -Bromfettsäureäthylester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 30. April.)

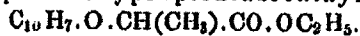
Die Natriumverbindung des α -Naphtols, die L. Schäffer²⁾ weder mit schmelzendem noch mit wässrigem Natron in analysenreinem Zustand erhalten konnte, wurde mit quantitativer Ausbeute erhalten, als 4.6 g Natrium in Alkohol gelöst, mit 28.8 g Naphtol versetzt und im Vacuum bis zu constantem Gewicht erhitzt wurden (erhalten: 33.5; 33.58; 33.5; 33.56 g, ber. 33.2 g). Nach 4-stündigem Erhitzen auf 160° mit der 2 Moleküle entsprechenden Menge α -Brompropionsäure- (A), α -Brombuttersäure- (B), α -Bromisobuttersäure- (C) und α -Bromisovaleriansäure-Aethylester (D) war die alkalische Reaction verschwunden. Die übliche Aufarbeitung der Reaktionsmasse gab folgendes Bild:

¹⁾ Diese Berichte 31, 1289.

²⁾ Ann. d. Chem. 152, 286.

	A	B	C	D
4h bei 160°	95 pCt.	96 pCt.	96 pCt.	97 pCt.
Rohöl berechnet	86,6 g	92,6 g	92,6 g	100,6 g
„ gefunden	88,81	91,9	99,03	97,77
—100°	8,6	9,45	12,81	9,86
100—110°	1,2	1,3	0,2	0,67
110—120°	0,6	0,35	0,4	0,41
120—130°	0,6	0,69	0,3	0,89
130—140°	0,79	0,12	0,47	0,41
140—150°	0,45	0	0,87	0,39
150—160°	14,31	0,2	7,13	0,51
160—170°	6,91	1,6	8,08	1,1
170—180°	2,75	11,83	4,76	2,7
180—190°	1,85	11,88	4,78	14,14
190—200°	4,0	4,79	9,69	8,1
Vorlauf gefunden	42,06	42,16	48,99	38,68
„ berechnet	37,8	42	41	46,2
Rest bei	8 mm	9 mm	5 mm	8 mm
—100°	4,92	5,01	3,85	13,2
100—110°	0,22	0,62	0,55	0,57
110—120°		0,15		0,48
120—130°		0,06		0,4
130—140°	} 0,13	0,08	} 0,15	} 0,2
140—150°				
150—160°		0,01		
160—170°		0,1	0,27	
170—180°	0,15		22,25	3,0
180—190°	26,39	9,12	13,44	24,79
190—200°	12,65	31,01	2,1	9,8
200—220°	3,7	2,06	2,1	2,95
Rückstand	1,28	1,2	4,36	1,93
Verlust	0,14	0,03	0,68	0
Verkettungsproduct { gef.	49,58	49,4	49,88	57,88
{ ber.	48,8	51,6	51,6	54,4

α -Naphth- α -oxypropionsäureäthylester,



Hellgelbes Öl; Sdp. 195° bei 8 mm, 205° bei 22 mm;

$C_{15}H_{16}O_3$. Ber. C 73,77, H 6,56,

Gef. * 74,36, 73,75, * 6,47, 6,41,

wurde von Hrn. stud. Kisliansky dargestellt und verseift. Bei der Umsetzung des Naphtholnatriums in Alkohollösung wurde derselbe Ester erhalten wie zuvor, aus 11 g Natrium, 68,9 g α -Naphthol, 86,6 g Brompropionsäureester: 78,1 g = 67 pCt., während in Xylolsuspension bei der Verarbeitung derselben Mengen 97 g = 82 pCt. erhalten wurden.

Die Verseifung von 10 g Ester war nach 20 Minuten beendet. Die durch Salzsäure abgeschiedene α -Naphthoxypropionsäure (81 pCt.) wurde wiederholt aus Benzol umkrystallisiert. Weisses kry-

stallinisches Pulver aus regelmässig ausgebildeten fünf- und sieben-
seitigen Blättchen bestehend; Schmp. 153°.

$C_{13}H_{12}O_3$. Ber. C 72.22, H 5.56.
Gef. » 71.92, 72.01, » 5.55, 5.61.

Die Säure ist unlöslich in kaltem Wasser und in Schwefelsäure,
schwer löslich in heissem Wasser, in kaltem Benzol und Ligroin,
löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Eisessig.

α -Napht- α -oxybuttersäureäthylester,
 $C_{10}H_7.O.CH(C_2H_5).CO.O.C_2H_5$.

Hr. stud. Lipschitz gewann den Ester mit 72 pCt. Ausbeute durch
Kochen einer alkoholischen Lösung der Ingredientien. Hellgelbes Oel,
Sdp. 190—194° bei 5 mm; $d = 1.102$ bei 18.6° gegen Wasser von 4°.

$C_{16}H_{18}O_3$. Ber. C 74.42, H 6.97.
Gef. » 74.59, » 6.91.

Die Verseifung ging glatt, die Rohsäure aber war durch Schmiere
verunreinigt und konnte erst durch Kochen mit Alkohol und Thier-
kohle farblos erhalten werden. Derbe, concentrische oder verzweigte
Nadelaggregate. Schmp. 113—114°. Löslichkeit wie zuvor.

$C_{14}H_{14}O_3$. Ber. C 73.04, H 6.09.
Gef. » 72.59, » 6.26.

α -Napht- α -oxyisobuttersäureäthylester,
 $C_{10}H_7.O.C(CH_3)_2.CO.O.C_2H_5$.

Bei der Darstellung in alkoholischer Lösung beobachtete Hr.
stud. Gerschun, dass der wie üblich isolirte und rectificirte Ester
noch Naphtol enthielt, er musste daher mit verdünnter Natronlauge
ausgeschüttelt werden. Nach dem Trocknen ging er als gelb gefärbtes
Oel bei 6 mm von 190—193° über.

$C_{16}H_{18}O_3$. Ber. C 74.42, H 6.95.
Gef. » 74.90, » 6.94.

Die Verseifung ging normal. Es wurden durch mehrmaliges
Umkrystallisiren aus Ligroin und Chloroform farblose, kleinkörnige
Krystalle vom Schmp. 130—131° erhalten, die in kaltem Wasser
schwer, in heissem, sowie in den organischen Solventien löslich waren.

$C_{14}H_{14}O_3$. Ber. C 73.04, H 6.08.
Gef. » 72.57, » 6.20.

α -Napht- α -oxyisovaleriansäureäthylester,
 $C_{10}H_7.O.CH(i-C_3H_7).CO.O.C_2H_5$.

Sdp. 208° bei 10 mm; hellgelbes Oel.

$C_{17}H_{20}O_3$. Ber. C 75.0, H 7.35.
Gef. » 74.47, » 7.54.

Die Verseifung von 10 g Ester war nach kurzem Erwärmen
mit wässrigem Kali beendet. Die Säure hinterblieb aus Aether als
schmierige Masse, die sich auf Thonplatten nicht trocknen liess. Nach
mehrtägigem Stehen im Exsiccator war sie gleichfalls nicht fest ge-
worden. In Benzol gelöst, erschien die Säure nach dem Abdunsten

des Benzols im Vacuumexsiccator in Krystallen, die auf Thon mit Ligroin gewaschen wurden. Aus siedendem Ligroin wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren schliesslich etwas bräunlich gefärbte Krystallwäzchen erhalten, die constant bei 89.5–90.5° schmelzen.

$C_{18}H_{16}O_2$. Ber. C 73.77, H 6.56.

Gef. » 73.66, » 7.00.

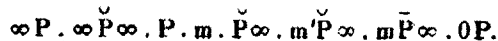
Die Umsetzungen mit β -Naphтол, dessen Natriumverbindung Schäffer (l. c.) gleichfalls nicht rein erhalten konnte, verliefen ebenso wie die der α -Verbindung. Erhalten Natrium- β -naphтол als farbloses Pulver: 33.2, 33.6, 33.6, 33.35, 33.23 g (ber. 33.2 g), die mit den vier Bromfettsäureestern 4 Stunden auf 160° erhitzt wurden. Es trat neutrale Reaction ein. Die Ausbeuten zeigt die folgende Tabelle.

	A	B	C	D	
Proc. d. Umsetzung: 4 ^h bei 160°	96	97	96	97	
Rohöl berechnet	86.6	92.6	92.6	100.6	
» gefunden	92.16	95.88	88.8	106.08	
–100°	10.02	9.05	7.31	11.09	
100–110°	0.88	0.64	0.84	0.48	
110–120°	1.08	0.56	0.6	0.82	
120–130°	2.1	0.38	0.54	0.2	
130–140°	0.53	0.42	0.95	0.7	
140–150°	0.76	0.58	1.55	0.18	
150–160°	10.30	0.55	5.51	0.3	
160–170°	13.19	2.39	15.08	0.67	
170–180°	2.33	10.0	4.11	3.7	
180–190°	2.38	7.21	2.8	15.29	
190–200°	2.9	8.82	4.25	9.53	
Vorlauf gefunden	46.47	40.6	43.64	42.46	
» berechnet	37.8	41	41	46.2	
Rest bei:	11 mm	16 mm	13 mm	4 mm	
–100°	0.5	7.52	1.25	12.8	
100–110°	—	0.5	0.38	0.6	
110–120°	—	0.61	0.25	0.87	
120–130°	—	0.33	0.33	0.35	
130–140°	—	0.3	0.27	0.39	
140–150°	—				
150–160°	—	0.15	0.37	2.02	
160–170°	—				
170–180°	—	10.53	8.39		
180–190°	13.75				
190–200°	24.20	0.9	26.37	20.72	
200–210°	2.28	33.03	3.1	9.18	
210–220°		7.56			
220–240°	—	2.53	—	4.0	
Rückstand	3.13	1.2	1.6	2.68	
Verlust	0.12	0.09	0.71	0.91	
Verkettungsproduct	gef.	44.08	54.72	45.16	62.78
	ber.	48.8	51.6	51.6	54.4

Das gegen die sonstige Erfahrung etwas hohe Gewicht der Fraction A 120 — 180° an der Luft ist darauf zurückzuführen, dass der Destillationskolben wegen eines Sprunges hier ausgewechselt werden musste, sodass beim Weiterdestilliren natürlich auch etwas höher siedendes mit in diese Fraction hineinkam.

β-Naphth-*α*-oxypropionsäureäthylester,
 $C_{10}H_7.O.CH(CH_3).CO.O C_2H_5$.

Hr. stud. Slobodskoi erhielt den Ester durch Umsetzung der Ingredientien in alkoholischer Lösung mit 66 pCt. Ausbeute in Form schöner farbloser Krystalle, die aus Alkohol krystallisirt wurden. Rhombisches System; Combinationen.



Habitus säulenförmig; Brechungsexponent sehr gross.

Ausser in Wasser sind die Krystalle in den Lösungsmitteln leicht löslich.

$C_{15}H_{16}O_3$. Ber. C 73.77, H 6.56.
 Gef. » 73.66, 73.69, » 6.49, 6.58.

Die Verseifung führte in normaler Weise zur Säure. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol färbt sich die Säure etwas röthlich. Aus Benzol wurden farblose, grosse, monokline oder trikline, nach einer Achse gestreckte Tafeln vom Schmp. 107—108° erhalten.

$C_{13}H_{12}O_3$. Ber. C 72.22, H 5.56.
 Gef. » 72.01, 71.9, » 5.50, 5.30.

Die Säure ist in Wasser, Aceton, Eisessig, Chloroform, Benzol, Ligroin erst in der Hitze, in Alkohol und Aether schon in der Kälte löslich.

Baumwollstoff, der mit dem Natriumsalz der Säure getränkt war, erhielt beim Passiren von diazotirtem Benzidinsalz eine braune Färbung.

β-Naphth-*α*-oxybuttersäureäthylester,
 $C_{10}H_7.O.CH(C_2H_5).CO.O C_2H_5$.

Nach Beobachtungen des Hrn. stud. Con setzt sich trocknes Natriumnaphtolat (58 g) mit 68 g Brombuttersäureester (1 Mol.) nach sechsständigem Erhitzen im Wasserbad zu neutraler Reaction um, in Benzolsuspension schon nach 4 Stunden. Die Ausbeute an den Hauptfractionen des Verkettungsproductes betrug im ersten Falle 25.2 g (28 pCt.) von 185—198° bei 11 mm; im zweiten Fall 45 pCt. Bei der Rectification ging der Ester als hellgelbes Oel von 200—203° über (b = 12 mm).

$C_{16}H_{18}O_3$. Ber. C 74.42, H 6.97.
 Gef. » 74.71, » 6.95.

Die Säure wurde mit 82 pCt. Ausbeute in sternförmig gruppirt. Nadeln erhalten und aus heissem Wasser, sowie aus kaltem Benzol umkrystallisirt. Schmp. 126.5°. Löslich in den organischen Solventien.

β-Naphth-*α*-oxyisobuttersäureäthylester,
 $C_{10}H_7 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Hr. stud. Siw liess die Ingredientien in Benzol 3 Stunden sieden. Es trat neutrale Reaction ein. Bei der Rectification des Esters trat hier eine verhältnissmässig grosse Menge (22 g aus 42.5 g Naphtholat) eines festen, bei 115 - 117° schmelzenden Körpers auf. Dieselbe erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin als *β*-Naphthol, Schmp. 122°.

$C_{10}H_8O$. Ber. C 83.33, H 5.56.
 Gef. » 83.69, » 5.62.

Durch Ausschütteln mit Natronlauge wurde der flüssige Antheil (28 g) vom Naphthol befreit und ging dann bei der Rectification als hellgelbes Oel, Sdp. 195 - 200° bei 6 mm, über.

$C_{10}H_{18}O_3$. Ber. C 74.42, H 6.97.
 Gef. » 74.02, » 7.05.

Die Verseifung lieferte 94 pCt. der theoretisch berechneten Menge an Säure, die aus Benzol oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Aus Aether krystallisiren farblose, prismatische Tafeln vom Schmp. 123°.

Die Säure ist in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform in der Kälte, in Eisessig, Benzol, Essigester in der Hitze löslich, schwer löslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

$C_{14}H_{14}O_3$. Ber. C 73.04, H 6.09.
 Gef. » 72.69, 72.99, » 5.99, 5.82.

Die mit dem Natriumsalz getränkte Baumwolle färbte sich beim Passiren von diazotirtem Benzidinsalz braun.

β-Naphth-*α*-oxyisovaleriansäureäthylester,
 $C_{13}H_7 \cdot O \cdot CH(i-C_3H_7) \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Hr. stud. Dowgallo beobachtete, dass *α*-Bromisovaleriansäureester bei Wasserbadsiedehitze anfangs mit *α*-Naphtholnatrium lebhafter reagirt als mit *β*-Naphthol; diese Umsetzung ist auch schon nach 12 Stunden vollendet, während letztere 24 Stunden gebrauchte. Der *β*-Ester ist heller gefärbt als der *α*-Ester; die Trennung von Bromnatrium durch Filtration ist dagegen schwieriger.

Bei der Rectification ging der *β*-Ester bei 212° (b = 13 mm) über.

$C_{17}H_{20}O_3$. Ber. C 75.00, H 7.35.
 Gef. » 74.51, » 7.51.

Die Verseifung von 10 g Ester mit 3 g Kaliumhydroxyd und 6 ccm Wasser ist nach kurzem Erwärmen über freier Flamme vollendet. Die Säure (8 g, ber. 9 g) hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Ausschüttelung krystallinisch. Aus Aether-Ligroin krystallisirten zarte, feine, zu Büscheln vereinigte Nadelchen, die bei 140° schmelzen.

$C_{15}H_{16}O_2$. Ber. C 73.04, H 6.56.
Gef. » 73.33, » 6.76.

Die quantitativen Umsetzungen der beiden Natriumnaphtolate ergaben nach einstündigem Kochen in Ligroin vom Sdp. 65—70° folgende Procentzahlen:

α -Naphtolnatrium. Na ber. 13.85 pCt. Na gef. 13.32 pCt. (Titration mit $\frac{1}{10}$ -Barytlösung und Phenolphthalein).

Je 4.15 g Salz mit: 9.05 g α -Brompropionsäureäthylester . . 81.0, 82.5 pCt.
9.75 » α -Brombuttersäureäthylester . . 84.5, 85.0 »
9.75 » α -Bromisobuttersäureäthylester . 15.0, 20.5 »
10.45 » α -Bromisovaleriansäureäthylester . 11.0, 9.5 »

β -Naphtolnatrium. Na gef. wie oben 13.9 pCt.

Umsetzungen wie oben mit Brompropionsäureester . . . 91.0, 91.5 pCt.
Brombuttersäureester . . . 84.0, 88.0 »
Bromisobuttersäureester . . . 37.0, 39.0 »
Bromisovaleriansäuresester . . . 21.0, 21.5 »

Hiernach erscheint das α -Naphtol, besonders bei den Isoderivaten, ungünstiger als die β -Verbindung.

224. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XLVIII. Guajacolderivate.

[Mith. aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 30. April.)

Das von Kahlbaum bezogene Guajacol schmolz zwischen 31 und 33°. Das Natriumsalz wurde mit quantitativer Ausbeute (gef. 29.2; 29.45; 29.72; 29.49 g; ber. 29.2 g) erhalten, als je 90 ccm einer Auflösung von 25.56 g Natrium in 500 ccm absolutem Alkohol mit 24.8 g Guajacol versetzt und im Vacuum solange auf 120° erhitzt wurden, bis Gewichtsconstanz eintrat. Die bei 160° nach vier Stunden erreichte Umsetzung mit A = 74 g, Brom-Propionsäure-, B = 80 g -Buttersäure-, C = 80 g -Isobuttersäure-, D = 88 g -Isovaleriansäure-Aethylester ergab neutrale Reaction und folgende Zahlen:

	A	B	C	D
4 ^h bei 160°	100 pCt.	100 pCt.	99 pCt.	100 pCt.
Rohöl berechnet	82.6 g	88.6 g	88.6 g	96.6 g
» gefunden	83.3	92.25	95.4	103.2
—100°	5.0	5.35	9.34	6.51
100—110°	0.37	0.62	1.12	0.78
110—120°	0.45	0.6	1.03	0.98
120—130°	0.5	0.57	0.9	0.75
130—140°	0.39	0.41	1.3	0.65
140—150°	0.73	0.36	2.24	0.52
150—160°	8.13	0.65	6.62	0.59
160—170°	10.21	1.75	13.32	1.34
170—180°	4.75	8.6	2.87	3.89
180—190°	4.0	7.7	5.81	12.77
190—200°	3.99	8.99	7.52	16.4
Vorlauf gefunden	38.52	35.60	51.07	45.68
» berechnet	37.8	41.0	41.0	46.2
Rest bei	2 mm	2 mm	2 mm	2 mm
—100°	3.92	9.23	5.65	11.15
100—110°	0.55	1.45	1.85	3.15
110—120°	0.48	1.23	0.8	2.22
120—130°	0.5	0.96	1.2	1.5
130—140°	0.49	0.75	0.89	2.2
140—150°	1.18	0.84	6.95	1.9
150—160°	25.53	2.8	16.7	1.85
160—170°	6.95	30.48	5.65	3.35
170—180°	1.4	3.15	1.0	20.28
180—200°	—	—	—	2.52
Rückstand	1.77	2.0	1.55	1.8
Verlust	0.48	2.91	0.36	3.98
Verkettungsproduct { gef.	43.25	55.8	42.6	55.9
ber.	44.8	47.6	47.6	50.4

α-Guajacoxypropionsäureäthylester,
 $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{O.CH}(\text{CH}_3).\text{CO.O C}_2\text{H}_5$,

ist eine farblose Flüssigkeit von intensivem, zwiebelähnlichem Geruch;
 Sdp. 272—277° bei 740 mm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 64.28, H 7.14.

Gef. » 64.33, » 7.37.

Die Verseifung vollzieht sich sehr rasch und normal. Die Säure fällt ölig aus, hinterbleibt aber beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung krystallinisch. Zweimaliges Umkrystallisiren aus Aether-Ligroin lieferte Stäbchen und Nadelchen vom Schmp. 85°; leicht löslich in den organischen Solventien, ausser Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Salzsäure löst mit röthlich-gelber Farbe, Salpetersäure färbt in der Wärme bordeauxroth.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 61.22, H 6.12.

Gef. » 61.06, » 6.09.

Aus physiologischen Gründen interessirt mich das *p*-Phenetidid. Von den viel benützten Abkömmlingen dieser Base, z. B. Phenacetin (I) und Lactophenin II.

I. $\text{CH}_3\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4.\text{OC}_2\text{H}_5$; II. $\text{CH}_3.\text{CH(OH).NH.C}_6\text{H}_4.\text{OC}_2\text{H}_5$, unterscheidet sich das

Guajacoxypropionylphenetidid,
 $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{O.CH(CH}_3\text{).CO.NH.C}_6\text{H}_4.\text{OC}_2\text{H}_5$,

dadurch, dass es den ja auch wirksamen Guajacolrest enthält. Analoge Verbindungen hat sich L. Lederer¹⁾ patentiren lassen, nachdem nachgewiesen war, dass im Organismus eine doppelte Spaltung eintritt. Die Darstellung beruht auf der Umsetzung des Phenetidins mit den Phenoxacetsäuren bei höherer Temperatur, wobei Wasser austritt.

3 g Guajacoxypropionsäure und 2.1 g Phenetidin werden 3 Stdn. im Oelbad auf 160° erhitzt. Dann wurde die in der Kälte erstarrte Reaktionsmasse aus Alkohol umkrystallisirt, zur Entfernung unzeretzter Säure mit Sodalösung geschüttelt und mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterliess das reine Phenetidid, dessen Schmelzpunkt auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 96.5° constant blieb. Weiche, farblose Nadelchen von fast indifferentem Geschmack, in Chloroform und Aceton in der Kälte sehr leicht, in kaltem Eisessig leicht löslich.

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Ber. C 68.57, H 6.67.
 Gef. » 68.67, » 6.78.

Das Präparat ist ungiftig, wie Versuche am Kaninchen und am Menschen erwiesen. Im Harn ist die Indophenolreaction nachgewiesen. In Influenzafällen hat sich das Präparat gut bewährt.

Zur Darstellung grösserer Mengen eignet sich besser folgendes Verfahren.

α -Brompropionylphenetidid, $\text{Br.CH(CH}_3\text{).CO.NH.C}_6\text{H}_4.\text{OC}_2\text{H}_5$,
 Schmp. 135°. Nadeln aus Benzol.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{BrN}$. Ber. Br 29.41. Gef. Br 29.36.

Dargestellt nach dem Verfahren der Chem. Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Co.²⁾ Der Körper setzte sich in siedendem Benzol mit Guajacolnatrium ungenügend um, wohl aber in alkoholischer Lösung. Die Reaktionsmasse wurde mit Wasser gewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt und lieferte das schon beschriebene Guajacoxypropionylphenetidid, Schmp. 96.5°, in nahezu quantitativer Ausbeute.

¹⁾ D. R.-P. 82105. 83538.

²⁾ D. R.-P. 85212.

Auch das Guajacoxyacetphenetidid, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, wurde nach letzterem Verfahren dargestellt.

Das als Ausgangsmaterial dienende Bromacetphenetidid, $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, krystallisirt aus Alkohol-Aceton-Gemisch in zarten, farblosen Nadelchen, die an Asbest erinnern, bräunt sich bei 165° und schmilzt zwischen 171.5° und 176° zu einem braunen Oel. Löslich in Benzol.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BrNO}_2$. Ber. Br 31.01. Gef. Br 30.54.

Als 10 g mit 5.6 g Guajacolnatrium 2 Stdn. in alkoholischer Lösung gekocht wurden, erstarrte die Masse beim Erkalten zu einem weissen Krystallkuchen. Umkrystallisiren aus Alkohol führte zu einem bromfreien Product. Das Guajacoxyphenetidid schmilzt bei 103° , ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Aether, noch schwerer in kaltem Wasser.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_4$. Ber. N 4.65. Gef. N 4.98.

Die Substanz ist identisch mit der von Lederer aus Phenetidin und Guajacoxacetsäuren erhaltenen.

α -Guajacoxybuttersäureäthylester,

$\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Farblose Flüssigkeit, Sdp. $274 - 276^\circ$ bei 744 mm. Der Geruch ist gewürzig, schwach stechend und erinnert an Buttersäure.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 65.55, H 7.56.
Gef. » 65.41, » 7.50.

Die Verseifung verlief normal und führte zuerst zu einer öligen Säure, die aber im Vacuumexsiccator fest wurde. Umkrystallisiren aus Aether-Ligroin, zuletzt aus Ligroin allein, lieferte farblose, zu Warzen vereinigte Nadelchen vom Schmp. $75 - 76^\circ$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 62.85, H 6.66.
Gef. » 62.36, » 6.35.

α -Guajacoxyisobuttersäureäthylester,

$\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Beim Rectificiren der Vacuumfractionen $140 - 170^\circ$ ($b = 2$ mm), war kein glatter Siedepunkt zu constatiren. Ein Theil ging an der Luft zwischen $210 - 230^\circ$ über, ein anderer von 265° , wobei das Thermometer längere Zeit bei $272 - 273^\circ$ stehen blieb. Diese Fraction ist die gesuchte Verbindung, ein farbloses, gewürzig riechendes, etwas an Zwiebeln erinnerndes Oel.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 65.55, H 7.56.
Gef. » 65.44, » 7.33.

Ein weiterer Theil destillirte zwischen 310—315°, zum Schluss stieg das Thermometer rasch auf 400°, wobei das Destillat eine grünliche Färbung annahm.

Die Verseifung der analysirten Fraction führte zu einer öligen Säure, die nach dem Lösen in Soda und Füllen mit Salzsäure die für die Guajacoxyisobuttersäure berechneten Werthe gab.

$C_{11}H_{14}O_4$. Ber. C 62.85, H 6.66.
Gef. » 62.98, » 7.09.

α -Guajacoxyisovaleriansäureäthylester,
 $CH_3O.C_6H_4.O.CH(t-C_2H_7).CO.OC_2H_5$.

Der Gegensatz zur vorigen Verbindung ging der Ester an der Luft fast unzersetzt von 275—285° (b = 751 mm) über. Farblose, nach Zwiebeln riechende Flüssigkeit.

$C_{14}H_{20}O_4$. Ber. C 66.67, H 7.93.
Gef. » 66.59, » 7.73.

Beim Verdunsten der ätherischen Schicht der verseiften und mit Salzsäure angesäuerten Masse schied sich die Säure krystallinisch aus. Aus Ligroin und Aether krystallisirt sie in farblosen, sternförmig gruppirten Nadelchen vom Schmp. 98—98.5°.

$C_{12}H_{16}O_4$. Ber. C 64.28, H 7.14.
Gef. » 64.03, » 6.91.

Hr. Dr. Guntrum unterstützte mich auch bei diesen Versuchen auf das Beste.

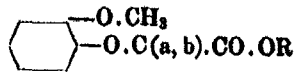
Im Anschluss an dieselben versuchte ich zuvor den Guajacylrest in die Malonsäureester einzuführen. Auch dies gelingt, wenn man 29 g Guajacolnatrium mit 40 g Chlormalonsäureäthylester solange auf dem Wasserbad erhitzt, bis Phenolphthalein keine alkalische Reaction mehr anzeigt. Die schmutzig-grüne Reactionsmasse wurde mit Aether geschüttelt, die ätherische Schicht abdestillirt und im Vacuum rectificirt. Bei 15 mm ging der grösste Theil von 205—210° über. Sdp. 205° bei 13 mm.

Guajacoxymalonsäurediäthylester,
 $CH_3O.C_6H_4.O.CH(CO.OC_2H_5)_2$.

$C_{14}H_{18}O_6$. Ber. C 59.57, H 6.38.
Gef. » 59.86, » 6.57.

Sowohl der Ester als die durch Verseifung gewonnene Säure reagiren auf Phenetidin beim Erhitzen. Es entsteht ein krystallinischer Körper, der nach dem Umkrystallisiren bei 236° schmilzt. Den Analysen zu Folge, scheint jedoch nicht das normale Phenetidid vorzuliegen.

Nachdem schon K. Auwers und K. Haymann¹⁾ den Guajacoxylelessigsäureäthylester und die ihm entsprechende Säure²⁾ durch Verseifung gewonnen haben, ist die Reihe der Homologen des Typus



vervollständigt, wie folgende Tabelle zeigt.

a		H	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	i-C ₃ H ₇
b		H	H	H	CH ₃	H
Ester . . .	Sdp.	175 — 179°	273 — 277°	274 — 276°	272 — 273°	275 — 285°
	b (mm)	27	740	744	760	751
Säure . . .	Schmp.	121°	85°	75—76°	0el	98—98.5°

Die quantitative Umsetzung von je 3.65 g Natriumguajacolat (Na ber. 15.75 pCt., gef. durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Barytlösung und Phenolphthaleïn: 15.9 pCt.) betrug nach einstündigem Kochen in Ligroïn vom Sdp. 65—70° bei.

α -Brompropionsäureester . . .	39.5.	40.0 pCt.
α -Brombuttersäureester . . .	28.0.	28.5 »
α -Bromisobuttersäureester . .	3.2.	3.5 »
α -Bromisovaleriansäureester. .	2.5.	3.5 »

Das Guajacol ist mithin bedeutend ungünstiger für die Verkettungen als alle seither untersuchten Phenolderivate, was offenbar dem Vorhandensein von Sauerstoff in der Seitenkette zuzuschreiben ist.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2804.

²⁾ Vgl. A. Cutulo, Gazz. chim. 24, I, 63.

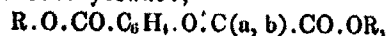
225. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XLIX. Derivate der drei Oxybenzoesäureäthylester.

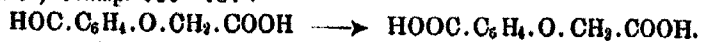
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 30. April.)

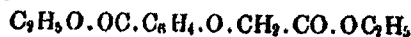
Derivate der Salicylsäure,



sind bisher wenige bekannt geworden. A. Rössing¹⁾ erhielt bei der Oxydation der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure die Salicyloxyessigsäure, Schmp. 186—187°.

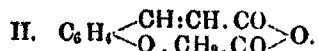
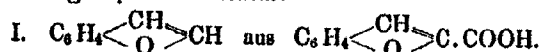


Aus der letzteren Säure wurde mittels Alkohol und Salzsäure der Diäthylester

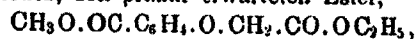


dargestellt, welcher weder krystallisirbar noch unzersetzt destillirbar war.

Als Abkömmlinge der Aldehydphenoxyessigsäure (I) bzw. der *o*-Cumaroxyessigsäure (II) kommen noch folgende, von Rössing dargestellte Ringkörper in Betracht:

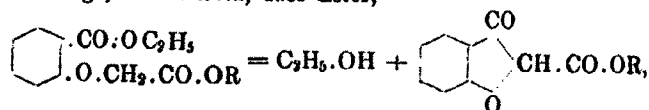


Ferner erhielten K. Auwers und K. Haymann²⁾ aus Gaultheriaöl, Natrium und Monochloressigester bei der Verseifung des Umsetzungsproductes neben Salicylsäure die Salicyloxyessigsäure, Schmp. 190°. Der Versuch, den primär erwarteten Ester,



zu destilliren, ist nicht gemacht worden.

Endlich kommen noch zwei Patente in Betracht. L. Limpach³⁾ gewinnt aus Salzen des Salicylamids und des *o*-Oxybenzonnitrils durch Umsetzung mit Monochloracetaten Körper, die bei der Verseifung zur Salicyloxyessigsäure führen. Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning⁴⁾ constatirten, dass Ester,



bei der Einwirkung von Natriummetall im Sinne dieser Gleichung in Ketocumaran-carbonsäureester übergehen.

Der zu den folgenden quantitativen Versuchen benutzte Natrium-salicylsäureäthylester wurde nach Freer⁵⁾ dargestellt. Die

¹⁾ Diese Berichte 17, 2995.²⁾ l. c. 27, 2902.³⁾ D. R.-P. 93110.⁴⁾ D. R.-P. 105200.⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. 47, 240.

Ausbeuten sind quantitativ. Aus 33.2 g Salicylsäureester erhalten 37.46; 37.25; 37.30; 37.68 g Na-Verbindung, ber. 37.6 g. Der Salicylsäureester siedet von 226–227°. Bei der Umsetzung des Na-Salzes mit 2 Mol. = 74 g Brom-Propionsäure- (A); 80 g -Buttersäure- (B); 80 g -Isobuttersäure- (C); 88 g -Isovaleriansäureäthyl-Ester (D) wurden nach vierstündigem Erhitzen auf 160° die in folgender Tabelle aufgeführten Zahlen erhalten. Die Masse reagirte nach der Reaction neutral und hatte ihr Gewicht nicht verändert.

	A	B	C	D
Proc. d. Umsetzung:	100	100	96	99
Rohöl berechnet	91	97	97	104.99
„ gefunden	93.15	99.45	99.6	111.0
–100°	6.8	6.09	6.48	6.15
100–110°	0.35	0.6	1.41	0.84
110–120°	0.44	0.6	1.4	1.03
120–130°	0.42	0.65	1.07	1.07
130–140°	0.57	1.78	1.56	0.72
140–150°	1.32	1.05	2.79	0.65
150–160°	10.3	1.45	4.71	0.78
160–170°	8.71	5.68	12.21	1.74
170–180°	6.8	11.2	7.74	6.1
180–190°	2.96	9.18	4.98	13.44
190–200°	4.09	7.55	6.13	16.38
Vorlauf gefunden	42.26	45.83	50.43	48.9
„ berechnet	37.8	41	41	46.2
Rest bei:	12 mm	9 mm	5 mm	9 mm
–100°	3.37	2.85	5.3	7.57
100–110°	0.48	0.75	0.85	7.78
110–120°	0.35	1.17	1.2	4.68
120–130°	0.26	0.97	1.53	4.10
130–140°	0.45	1.27	2.82	2.5
140–150°	0.55	0.99	2.05	2.25
150–160°	0.61	1.05	1.55	1.3
160–170°	1.17	1.10	1.8	1.49
170–180°	2.22	2.10	2.65	1.45
180–190°	9.50	2.5	15.42	1.95
190–200°	16.42	27.62	7.43	6.3
200–210°	} 11.14	7.07	2.2	10.7
210–220°		—	—	2.52
Rückstand	2.05	2.25	1.4	1.92
Verlust	0.18	1.46	0.6	3.68
Verkettungsproduct { gef.	48.75	53.15	46.8	60.15
ber.	53.2	56	56	58.79

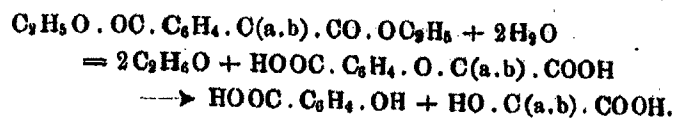
Um zu erfahren, ob sich bei der Reaction Salicylsäureäthyl-ester zurückgebildet hatte, und um die zur Verseifung zu verwendenden Verkettungsester frei von dieser Verbindung zu erhalten,

wurde bei der Wiederholung der Versuche die Hälfte (1 Mol.) der Bromfettsäureester verwendet. Es ergaben sich die folgenden Zahlen:

	A		B		C		D	
Neutral nach Erhitat auf Proc. d. Umsetzung	1-1½ Stdn. 160° 100		4-5 Stdn. 180° 98		1-2 Stdn. 190° 98.5		2-3 Stdn. 210° 100	
Rohester ber. » gef.	58.2 g 51.7 g		56 g 54.5 g		56 g 55.2 g		58.79 g 58.2 g	
-100°	0.3		2.2		2		2	
110-120°	0.5		0.3		0.8		1.2	
120-130°	0.6		0.2		1.3		1.2	
130-140°	0.4		0.2		1.1		1.2	
140-150°	0.8		0.4		0.9		1.9	
150-160°	0.7		0.9		0.7		2.0	
160-170°	0.5		1.5		0.7		1.5	
170-180°	0.6		1.9		0.7		2.0	
180-190°	0.8		1.2		0.9		2.3	
190-200°	0.5		2.5		1.3		2.3	
Vorlauf	5.2		11.3		10.4		18.6	
Rest bei 5 mm	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
-100°	—	—	—	—	—	—	2.1	1.5
100-105°	—	—	—	—	—	—	1.0	0.5
105-110°	1.2	—	1.5	1.5	2.0	1.2	1.0	0.4
110-115°	—	1.7	—	0.9	—	1.9	—	0.8
115-120°	2.4	2.0	2.1	1.9	2.8	2.4	1.9	2.3
120-125°	—	1.1	—	2.1	—	1.1	—	3.5
125-130°	8.5	1.0	1.1	1.9	3.8	0.7	6.5	2.0
130-135°	—	2.0	—	1.1	—	1.0	—	1.9
135-140°	3.7	1.1	2.1	0.8	2.7	0.7	2.5	1.7
140-145°	—	0.7	—	0.5	—	0.4	—	1.2
145-150°	4.4	8.4	2.9	0.9	1.6	0.5	1.6	0.8
150-155°	—	3.1	—	1.4	—	0.7	—	0.3
155-160°	13.3	12.6	5.0	9.8	1.2	0.9	1.1	0.6
160-165°	—	1.6	—	2.3	—	1.7	—	0.9
165-170°	7.1	2.0	10.7	5.0	7.4	2.9	1.7	2.2
170-175°	—	3.7	—	2.8	—	16.1	—	2.4
175-180°	4.7	5.3	8.7	1.1	15.7	3.0	5.2	4.3
180-185°	—	1.2	—	4.1	—	—	—	8.9
185-190°	3.7	0.9	6.3	—	4.8	—	10.1	—
190-200°	—	—	—	—	—	—	2.3	—
Rückstand	2.3	0.4	2.8	0.9	3.6	1.8	3.4	0.2
Verlust	1.0	0.5	—	1.4	—	2.8	—	0.3
Verkettungsproducte	46.5	33.8	43.2	27.4	44.8	25.8	39.7	19.3

Die Zahlen der Columnen II wurden bei der Rectification von I erhalten, als Verkettungsproducte sind hier nur die Summen der höchst siedenden Fractionen eingetragen, beginnend unmittelbar nach

der Minimalfraction. Auffallend erscheint die Zeraplitterung, besonders des Nachlaufes bei A, ferner die stark abfallende Ausbeute bei D. Die Ursachen werden bei der Besprechung der einzelnen Verbindungen aufgeklärt werden. Von den Hauptfractionen, A 155–160°, B 155–160°, C 170–175°, D 180–185°, wurden je 5 g der quantitativen Verseifung unterworfen, um zu erfahren, ob bei diesem Process Spaltung in Salicylsäure eintritt:

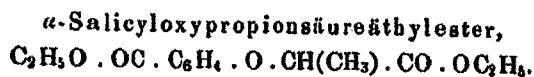


Es wurde wässrige Kalilauge (spec. Gew. 1.2), entsprechend anderthalb Molekeln, und 3 cem Alkohol verwendet und gekocht. Nach 10 Stunden war A (Propion), nach 12 Stunden C (Isobutter) mit Wasser klar mischbar, B (Butter) und D (Isovalerian) dagegen auch nach 50 Stunden noch nicht. Letztere Portionen wurden ausgeäthert, sodann alle vier mit Salzsäure (berechnet auf das Kali) versetzt und ausgeäthert. Der Aether hinterliess beim Verdampfen die unten angegebenen Säuremengen. Der Gehalt an Salicylsäure in denselben wurde in der Weise ermittelt, dass calorimetrisch in bekannter Weise mit Eisenchlorid verglichen wurde. Die Uebereinstimmung der Versuche war eine genügende.

	A	B	C	D	Soll
Erhalten Säure . . .	4 g	3.3 g	4 g	8 g	4 g
darin Salicylsäure . . .	0.1512 g	0.3135 g	0.0968 g	0.3962 g	—
oder Procente	3.9	9.6	2.3	13.25	—

Der höhere Gehalt an Salicylsäure bei B und D erklärt die geringere Ausbeute an Gesamtsäure, da die zu erwartenden Oxysäuren sich nicht gut ausäthern lassen.

Die vorstehenden Versuche hat Hr. stud. O. von Krusenstiern ausgeführt.



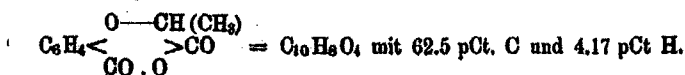
Farbloses Oel; Sdp. 214–215° bei 55 mm (I), 212–214° bei 50 mm (II).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Ber. C 63.16, H 6.77.
 Gef. » (I) 62.65, 62.90, (II) 62.99, » (I) 7.10, 6.88, (II) 7.07.

Wegen der oben erwähnten Zerapflitterung in mehrere Fractionen wurden auch andere verbrannt, die meist einen zu niedrigen Kohlenstoff- und stets einen zu niedrigen Wasserstoff-Gehalt ergaben:

Sdp. 155—160°	200°	179—181°	181°
b = 5 mm	17 mm	12 mm	10 mm
C 61.01	62.17, 61.87	61.53, 61.47	63.44, 63.05
H 6.19	6.46, 6.53	6.03, 6.08	6.01, 6.04

Die Letztere war vor der Rectification mit Natronlauge geschüttelt worden. Von Beimengungen kämen in Betracht: Salicylsäure-äthylester, $C_9H_{10}O_3$ mit 65.06 pCt. C und 6.02 pCt. H.



Es ist hier nicht gelungen, eine dieser Substanzen zu isoliren, wohl aber die der letzten homologe Verbindung bei der Rectification des Isovalerderivates (s. u.).

α -Salicyloxypropionsäure, $HOOC.C_6H_4.O.CH(CH_3).COOH$.

Zur Verseifung verwendete Hr. stud. Mergenthaler zuerst die Fractionen 175—195° (b = 20 mm). Hieraus resultirte hauptsächlich Salicylsäure. Dagegen lieferten die hochsiedenden Fractionen die erwartete neue Säure, die auf der Thonplatte mit Ligroin und wenig Benzol gewaschen, dann aus Alkohol und aus Wasser umkrystallisirt wurde. Schmp. 137—139°. Farblose Drusen mit strahlenförmig vorschliessenden, stumpfwinklig endenden Prismen. Schwer löslich in Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, kaltem Wasser, Chloroform, löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig.

$C_{10}H_{10}O_5$. Ber. C 57.14, H 4.76.
Gef. » 56.90, 57.16, » 4.71, 5.01.

α -Salicyloxybuttersäureäthylester,
 $C_9H_8O.O.C_6H_4.O.CH(C_2H_5).CO.O.C_2H_5$.

Farbloses Oel. Sdp. 199—201° bei 17 mm.

$C_{15}H_{20}O_6$. Ber. C 64.29, H 7.14.
Gef. » 65.39, » 7.29.

Die Fraction 155—160° bei 5 mm ergab auch hier abweichende Zahlen: C 65.39, H 6.31 pCt.

Die von Hrn. stud. Belakowski vorgenommene Verseifung in alkoholischer Lösung führte zu einer öligen, im Eisschrank fest werdenden Säure, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Schmp.

130°. Farblose Aggregate, aus dünnen, sechseitigen, langgestreckten Blättern bestehend. Die Löslichkeit entspricht der vorigen Säure.

$C_{13}H_{12}O_5$. Ber. C 58.93, H 5.86.

Gef. » 58.92, » 5.43.

α -Salicyloxyisobuttersäureäthylester,

$C_2H_5O \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Farbloses Oel. Sdp. 170—175° bei 6 mm (I), 193° bei 21 mm (II).

$C_{15}H_{20}O_5$. Ber. C 64.29, H 7.14.

Gef. » (I) 64.80, (II) 63.98, (I) » 7.11, (II) 7.14.

Die bei 21 mm von Hrn. stud. Rzurowski erhaltenen, niedriger siedenden Fractionen (145—183°) ergaben bei der Verseifung hauptsächlich Salicylsäure; in deren Mutterlauge die erwartete Säure sich befand. Dagegen ergaben die Fractionen 183—193° die letztere rein. Aus dem ätherischen Auszuge krystallisirte sie in gelblichen, sternförmig gruppirten Nadeln. Auf der Thonplatte mit Ligroin gewaschen und aus heissem Benzol umkrystallisirt, war die Säure rein. Schmp. 108—109°. Die Löslichkeit ist ähnlich der der vorigen Isomeren.

$C_{11}H_{12}O_5$. Ber. C 58.93, H 5.86.

Gef. » 59.42, 58.76, » 5.20, 5.67.

α -Salicyloxyisovaleriansäureäthylester,

$C_2H_5O \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(i-C_3H_7) \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Hr. stud. Ronthal beobachtete bei der Darstellung grösserer Mengen, dass die hochsiedenden Fractionen beim Stehen theilweise fest wurden. Der Ester selbst siedet als hellgelbes Oel bei 185—190° bei 4 mm.

$C_{16}H_{22}O_5$. Ber. C 65.31, H 7.48.

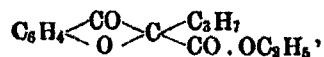
Gef. » 64.69, » 7.86.

Die in den höchsten Fractionen ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Ligroin umkrystallisirt, sie schmolzen dann bei 77—78° und erschienen als lange farblose Nadeln.

$C_{14}H_{16}O_4$. Ber. C 67.74, H 6.45.

Gef. » 67.58, 67.48, » 6.56, 6.35.

Die Formel löst sich mit Berücksichtigung des oben erwähnten Patentes auf zu



Isopropylketocumarancarbonsäureäthylester.

Die Muttersubstanz (statt $C_3H_7:H$) schmilzt bei 66°.

Die Verseifung des öligen Esters führte zunächst zu einem rothbrannten Oel. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung entstanden feine Nadeln, die mittels Benzol von öligen Beimengungen getrennt

90°

wurden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol wurden die Krystalle farblos. Schmp. 129—130°.

$C_{13}H_{14}O_6$. Ber. C 60,50, H 5,88.
Gef. » 60,37, » 6,17.

Die Salicyloxyisovaleriansäure ist schwer löslich in kaltem und heissem Ligroin und Schwefelkohlenstoff, kaltem Wasser und Benzol (löslich in der Hitze); ferner leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig.

Die aus Natriumäthylat und Salicylester gewonnene Natriumverbindung hatte einen Gehalt von 12,3 pCt. titrirbarem Natrium (ber. 12,23 pCt.).

Die Umsetzung der Natriumverbindung des Salicylsäureäthylesters (4,7 g) mit der 2 Mol. entsprechenden Menge der Bromfett-säureester nach 1 Stunde Sieden in 25 com Ligroin (65—70°) betrug nach der durch Titration (Volhard) ermittelten Bromnatriummenge:

Propion	Butter	Isobutter	Isovaler
21,55, 23,05	8,25, 9,1	1,8, 2,5	0,6, 0,6 pCt.

Die Natriumverbindung des Metaoxybenzoösäureäthylesters (Sdp. 211° bei 65 mm, Schmp. 72°) wurde mittels Natriumäthylat dargestellt. Hierbei war, wie die Titration des Natriumgehaltes mittels $\frac{2}{10}$ -norm. Barytlösung und Phenolphthalein ergab, keine Verseifung eingetreten: Na gef. 12,22, ber. 12,23 pCt.

Die Umsetzung von je 4,7 g mit der 2 Mol. entsprechenden Menge der α -Bromfett-säureäthylester ergab nach einstündigem Kochen in Ligroin vom Sdp. 65—70° folgende Procentzahlen:

Brompropionsäureester	28,0, 29,8
Brombuttersäureester	12,0, 13,3
Bromisobuttersäureester	2,55, 2,9
Bromisovaleriansäureester	2,85, 3,14.

Paraoxybenzoösäureäthylester¹⁾ lieferte, in Alkohol suspendirt, beim Einrühren in eine durch Schnee und Kochsalz gekühlte Natriumäthylatlösung ein dunkelgelbes Oel. Nachdem der Alkohol zum grössten Theil im Vacuum abgedunstet war, wurde durch Zusatz von viel wasserfreiem Aether die Natriumverbindung fest. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, stellt sie ein staubfeines, fast farbloses, ungemein hygroskopisches Pulver dar. Für die beabsichtigten

¹⁾ C. Gräbe, Ann. d. Chem. 189, 146.

quantitativen Umsetzungen war es erforderlich, den Gehalt an reaktionsfähigem Natrium zu bestimmen:

$\text{Na O. C}_6\text{H}_4\text{. CO. OC}_2\text{H}_5$. Na 12.23 pCt. (alkalimetrisch titrirbar).

Wenn mithin bei der Titration zu wenig gefunden wurde, musste es eine Folge eingetretener Verseifung zu *p*-oxybenzoesaurem Natrium sein.

Als Indicator erwies sich Phenolphthalein am geeignetsten. Der Natriumgehalt schwankte bei den Präparaten verschiedener Darstellung von 8.19 bis 9.92 pCt. Diese Methode lieferte also keine für die quantitativen Versuche genügend reine Verbindung. Immerhin liess sich mit ihr der qualitative Verlauf der Verkettung ermitteln. 39 g Natriumparaoxybenzoesäureester von 9.1 pCt. Natrium wurden mit 31 g α -Brompropionsäureäthylester bis zum Eintritt neutraler Reaction gekocht, sodann die Reaktionsmasse mit siedendem Aether extrahirt. Der feste Rückstand wog 30.8 g, bei 100-procentiger Umsetzung hätten 15.7 g Bronnatrium entstehen müssen. Es war mithin noch organische Substanz im Rückstand. Durch weiteres Auskochen mit Aether wurden noch einige Gramm *p*-Oxybenzoesäureäthylester, Schmp. 112° statt 116° , isolirt. In der wässrigen Lösung des in Aether unlöslichen Antheils erzeugten verdünnte Mineralsäuren einen schmierigen Niederschlag, der mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben farblose, durch eine gelbe Schmiere verunreinigte Krystalle. Ihre Menge betrug nach dem Abpressen und Trocknen 5.35 g (aus 23 g des oben erwähnten ätherunlöslichen Antheils). Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Aus Letzterem krystallisirten schöne farblose Nadeln, die vacuumtrocken bei 103° schmolzen. Der Körper löst sich in Sodalösung unter Aufbrausen und wird durch verdünnte Säuren wieder ausgefällt. Der Analyse zufolge liegt der saure Ester der *p*-Carboxyphenoxypropionsäure,

1. $\text{HOOC. C}_6\text{H}_4\text{. O. CH(CH}_3\text{). CO. OC}_2\text{H}_5$
 oder 2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O. OC. C}_6\text{H}_4\text{. O. CH(CH}_3\text{). COOH}$
 vor.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Ber. C 60.50, H 5.88.
 Gef. » 60.70, » 6.00.

Es war also entweder (1) die Dinatriumverbindung der *p*-Oxybenzoesäure in Reaction getreten, oder es ist (2) ein Theil des normalen Verkettungsproductes verseift worden.

Die in Aether löslichen Antheile der Verkettungsreaction wurden nach dem Abdestilliren des Aethers an der Luft (I), der Rest im Vacuum (II) rectificirt.

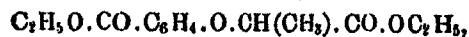
I	bei 760 mm	II	bei
-100°	2.6 g	0 g	21 mm
100-110°	0.13	0	21 »
110-120°	0.15	0	20 »
120-130°	0.28	0	20 »
130-140°	0.30	0.01	19 »
140-150°	0.25	0.02	18 »
150-160°	0.28	0.38	18 »
160-170°	0.14	0.31	19 »
170-180°	0.15	0.18	18 »
180-190°	0.20	0.08	17 »
190-200°	0.54	2.42	16 »
200-210°	—	24.5	17 »
Rückstand	29.93	1.8	
Verlust	0.10	0.38	
Summa	34.9	29.93	

Es war mithin keine nennenswerthe Menge Brompropionsäureester unangegriffen geblieben. Die beiden höchsten Fractionen schieden in der Kälte Krystalle aus. Zu ihrer Isolirung wurden diese Fractionen in Aether gelöst und mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Die alkalische Schicht gab beim Ansäuern mit Salzsäure *p*-Oxybenzoesäureäthylester, Schmp. 116° (4.2126 g).

Die ausgelaugte Aetherschicht wurde getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers bei 20 mm rectificirt.

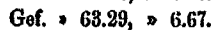
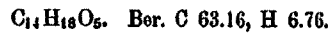
190-195°: 0.23 g	210-215°: 8.56 g
195-200°: 1.7 »	215-217°: 2.09 »
200-205°: 2.15 »	Rückstand: 0.85 »
205-210°: 6.10 »	Verlust: 1.82 »

Das erwartete normale Verkettungsproduct,



p-Carboxyphenoxy- α -propionsäurediäthylester,

ist der Analyse zu Folge in der Fraction 210-215° enthalten und stellt ein dickes farbloses Oel dar.



Ein Theil dieser Fraction wurde mit der vorhergehenden und der nachfolgenden gemischt und verseift: 12.5 g Ester, 13 g Kalihydrat, 10 g Wasser und etwas Alkohol. Die Verseifung war, nachdem einige Minuten gekocht war, vollendet.

Die durch Salzsäure abgeschiedene Säure war in Ligroin unlöslich, in Benzol nur spurenweise, in Alkohol und Aether löslich. Durch Umkrystallisiren aus Aether und heissem Wasser wurden zwei Fractionen erhalten, von denen die bei 211-212° schmelzende bei der Analyse die für

p-Carboxyphenoxypropionsäure,
 $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$,

berechneten Werthe lieferte:

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 57.14, H 4.76.
 Gef. » 56.86, » 4.88.

Die Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, warzigen Nadelaggregaten. Eine zweite Fraction, die bei 205° schmolz, gab bei der Analyse Werthe, die der obigen Formel sehr nahe kamen, sodass also bei der Verseifung keine Spaltung in *p*-Oxybenzoesäure und Milchsäure eingetreten ist.

Da das nach der oben beschriebenen Methode erhaltene Natriumsalz des *p*-Oxybenzoesäureäthylesters nicht den richtigen Natriumgehalt besass, wurde versucht, dasselbe aus wässriger Natronlauge und einer ätherischen Lösung des Esters herzustellen. Dies gelingt nicht, da der Ester in Aether zu schwer löslich ist. Schliesslich wurde das Salz in der gewünschten Reinheit erhalten, als 5 g Ester in Alkohol gelöst mit einer 0.685 g Natrium entsprechenden Menge Natriumäthylatlösung gemischt und im Vacuum bis zu constantem Gewicht erhitzt wurden. Die Titration des Natriumgehaltes mit Phenolphthalein als Indicator ergab bei verschiedenen Proben:

11.85, 12.0, 12.1, 12.2 pCt. Na; ber. Na 12.23 pCt.

Die Umsetzung dieser Natriumverbindung mit den Bromfettsäureestern ergab in kochendem Ligroin (Sdp. $65-70^\circ$) nach 1 Stunde bei:

α -Brompropionsäureester	13.25–16.0 pCt.
α -Brombuttersäureester	11.75–12.5 »
α -Bromisobuttersäureester	1.5 – 3.54 »
α -Bromisovaleriansäureester	2.0 – 3.0 »

Die Natriumverbindungen der drei Oxybenzoesäureäthylester sind nach dem Mitgetheilten noch schwieriger als Natriumguajacolat umsetzbar. Der Einfluss der Carboxäthylgruppe äussert sich mithin, wie zu erwarten, sehr stark in dem Sinne, dass das Natrium fester gehalten wird. Grosse Unterschiede zwischen der Ortho-, Meta-, und Para-Stellung sind hier nicht mehr wahrzunehmen. Nur gegenüber dem Propionsäureesterrest tritt eine Abstufung im Sinne der Skala

Meta > Ortho > Para

auf.

Bei den quantitativen Bestimmungen der vorstehenden drei Abhandlungen erfreute ich mich wieder der bewährten Hilfe seitens der HHrn. Dr. H. Guntrum und Dr. R. Koch.

226. Ettore Molinari: Umwandlung von Pyrocinchonsäureanhydrid in die fumaröide Form der Pyrocinchonsäure.

[Resultate einer im Jahre 1894 im organischen chemischen Laboratorium der K. höheren Ackerbauschule zu Mailand ausgeführten Untersuchung.]

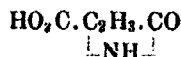
(Eingegangen am 1. Mai.)

Es ist bekannt, dass viele Versuche gemacht worden sind, um zur fumaröiden Form der Pyrocinchonsäure zu gelangen, und ebenso dass alle dahin abzielende Versuche bis vor wenigen Monaten negative Resultate geliefert haben ¹⁾.

C. A. Bischoff erklärt diesen Misserfolg aus der stereometrischen Configuration des Pyrocinchonsäureanhydrids und kommt zum Schlusse, dass die fumaröide Form der Pyrocinchonsäure überhaupt nicht existenzfähig ist ²⁾.

Bei der theoretischen Wichtigkeit der Sache habe ich es für geeignet gehalten, die Darstellung jener Substanz auf anderem Wege auf Grund folgender Betrachtungen zu versuchen.

P. Griess ³⁾ hat bekanntlich vor Jahren verschiedene Aminsäuren der Fettsäure- und der aromatischen Reihe bei Gegenwart von Kalihydrat der Einwirkung überschüssigen Jodmethyls unterworfen und ist so zu einer einfachen Darstellung der Betaïne gelangt. Als er aber das Asparagin in derselben Weise behandelte, erhielt er anstatt des erwarteten Betaïns eine Säure der Formel $C_4H_5NO_3$, der er die Constitution



zuschrieb.

Diese anscheinend widersprechenden Resultate haben Körner und Menozzi ⁴⁾ durch die Annahme zu erklären versucht, dass das Asparagin sich wie eine β -substituirte Säure verhalte, da es die Amingruppe in β -Stellung zur Carboxylgruppe enthält. Sie haben dann die Asparaginsäure, in welcher die Amidogruppe die α -Stellung zu einer Carboxylgruppe und die β -Stellung zur anderen einnimmt, derselben Behandlung mit Jodmethyl unterworfen und haben daraus Fumarsäure, neben Tetramethylammoniumjodür, erhalten. Sie haben ferner bewiesen, dass die von Gries aus Asparagin gewonnene Säure $C_4H_5NO_3$ sich nach einer völlig analogen Reaction bildet und nichts

¹⁾ C. A. Bischoff u. E. Voit, diese Berichte 23, 644; 24, 1087, 2020. — R. Otto u. H. Beckurts, diese Berichte 18, 838. — Fittig u. Kettner, Ann. d. Chem. 304, 166.

²⁾ Diese Berichte 23, 620.

³⁾ Diese Berichte 5, 1036; 6, 583; 7, 39; 8, 1406; 12, 2116.

⁴⁾ Gazz. chim. 11, 258; diese Berichte 14, R. 2239.

anderes, als das partielle Fumarsäureamid (Fumaraminsäure nach früher üblicher Bezeichnung), ist ¹⁾. Michael und Wing haben dann einige Jahre später dieses Resultat bestätigt ²⁾. Körner und Menozzi haben mehrere andere Aminosäuren sowohl der Fett- als der aromatischen Reihe in gleicher Weise behandelt und fanden immer, ihren Voraussetzungen entsprechend, dass die Reaction ganz allgemein ist und bei Anwendung von α -Aminosäuren zu relativ beständigen Betainen führt, während aus β -Aminosäuren direct die Spaltungsproducte der unbeständigen Betaine in Form von stickstofffreien ungesättigten Säuren erhalten wurden, die aus den Betainen selbst erst bei höherer Temperatur entstehen.

In dieser Weise ist es möglich gewesen, aus Tyrosin die Methyl-*p*-Cumarsäure ³⁾, aus Leucin die Dehydroisobutyllessigsäure ⁴⁾, aus α - und β -Alanin die Acrylsäure, aus Normal- α -aminobuttersäure die α -Crotonsäure, sowie aus Normal- α -aminovaleriansäure die Propylidenessigsäure zu bekommen.

Einige Jahre später haben dieselben Forscher eine andere allgemeine Reaction kennen gelehrt, die sich als eine Umkehrung der oben beschriebenen erweist. Es ist ihnen mittels derselben gelungen, ungesättigte Säuren durch Addition von Ammoniak an deren Ester in die Aminosäuren der entsprechenden gesättigten Säuren überzuführen. Sie erhielten so Asparaginsäure aus den Estern der Fumar- und Malein-Säure ⁵⁾; V. Wender stellte β -Alanin aus Acrylsäureester dar ⁶⁾; G. Sani bekam die β -Aminobuttersäure aus der gewöhnlichen, festen Crotonsäure ⁷⁾ und Körner und Menozzi ⁸⁾ haben auch eine Homoasparaginsäure und ein Homoasparagin aus den Estern der Brenzcitronensäuren dargestellt.

Die Reaction verläuft in analoger Weise in allen untersuchten Fällen, auch wenn das Ammoniak durch Methylamin, Dimethylamin und Benzylamin ersetzt wird.

Von den zwei möglichen, stereoisomeren, ungesättigten Säuren nun, die sich aus den gesättigten Aminosäuren theoretisch bilden könnten, entsteht durch jene Reaction immer die fumaroide Form. Da nun aber die gesättigte Aminosäure aus beiden ungesättigten stereoisomeren Säuren entsteht, so haben wir eine allgemeine Me-

¹⁾ R. Accademia d. Lincei, 18. Febbraio 1894.

²⁾ American Chem. Journ. 6, 420.

³⁾ Gazz. chim. 11, 549; diese Berichte 15, R. 529.

⁴⁾ Gazz. chim. 13, 350; diese Berichte 16, R. 2670.

⁵⁾ Menozzi u. Pantoli, Gazz. chim. 23 b, 209; diese Berichte 26, R. 937.

⁶⁾ Gazz. chim. 17, 226; diese Berichte 21, R. 86.

⁷⁾ Gazz. chim. 19, 437; diese Berichte 22, R. 736.

⁸⁾ Rendiconti R. Istituto Lomb. 14. Luglio 1892.

thode, um irgend eine ungesättigte Säure von der malenoiden Form in die fumaroide überzuführen.

An der Hand dieser Betrachtungen schien es mir wichtig, das Pyrocinchonsäureanhydrid diesen Reactionen zu unterwerfen. Wie es Körner und Menozzi gelungen war, die Maleinsäure durch die Asparaginsäure hindurch quantitativ in Fumarsäure zu verwandeln, musste es auch gelingen, das Pyrocinchonsäureanhydrid (Dimethylmaleinsäureanhydrid) in ein Homologes der Asparaginsäure überzuführen, das bei der erschöpfenden Methylierung die stereoisomere, fumaroide Form der Pyrocinchonsäure (Dimethylfumarsäure) liefern musste, wenn dieselbe existenzfähig war.

Ich habe diese Arbeit bereits im Jahre 1894 im organisch-chemischen Laboratorium der kgl. landwirthschaftlichen Hochschule zu Mailand begonnen, musste dieselbe indessen 1895 wegen meiner Uebersiedelung nach Rocchette unterbrechen, behalte mir aber vor, diese Arbeit im chemischen Laboratorium des Lanificio Rossi in Rocchette (Schio) weiter fortzuführen. Die schon damals erhaltenen Resultate sind dadurch interessant, als dieselben jene Voraussetzungen vollauf bestätigt haben, indem sie mir in der That die gesuchte, nach Bischoff nicht existenzfähige Dimethylfumarsäure geliefert haben. Ich will übrigens bei dieser Gelegenheit hervorheben, dass ich schon auf Grund meiner motochemischen Betrachtungen¹⁾ die Ansicht von Bischoff beanstanden konnte, indem dieselben mit Sicherheit die Existenz der gesuchten Säure voraussehen lassen.

Das für diese Versuche nöthige Pyrocinchonsäureanhydrid (Dimethylmaleinsäureanhydrid) wurde nach der von A. Michael²⁾ angegebenen Methode durch Umwandlung des Methylacetessigesters in das Nitril, Verseifung des Letzteren mittels Salzsäure und Destillation der erhaltenen Dimethyläpfelsäure im Vacuum dargestellt. Die höchste erhaltene Ausbeute betrug ungefähr 100 g pro kg Methylacetessigester. Das Anhydrid krystallisirt in den bekannten Tafeln, ist schneeweiss und schmilzt bei 96°.

Behufs Aufklärung der Constitution einiger, weiter unten beschriebener Abkömmlinge des Anhydrids erschien es nothwendig, das wahre Molekulargewicht des Anhydrids direct festzustellen; es wurde dazu die kryoskopische Methode, unter Anwendung von Essigsäure als Lösungsmittel, gewählt:

¹⁾ E. Molinari, Gazz. chim. 23, 647; diese Berichte 26, Ref. 797; Journ. für prakt. Chem. 48, 113.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 46, 298.

Lösungsmittel 22.2050 g.

Substanz: I.	0.1249 g.	Depression 0.30°.	Molekulargewicht =	137.
» II.	0.4080 ».	» 0.54°.	»	= 182.
» III.	1.0084 ».	» 1.29°.	»	= 136.

Das für die Formel $C_8H_8O_2$ berechnete Molekulargewicht beträgt 126, die Versuche ergaben im Mittel 135, sodass jede andere polymere Formel ausgeschlossen ist.

Darstellung der Pyrocinchonsäure-Dimethyl- und -Diäthyl-Ester.

Das durch Auflösen des Pyrocinchonsäureanhydrids mit der berechneten Menge kaustischer Soda und Fällen mit Silberalpeter erhaltene pyrocinchonsaure Silber wurde, nach dem Auswaschen und Trocknen, in Aether suspendirt und mit reinem jodfreien Methyljodid (2 Moleküle auf 1 Molekül Salz) während 8 Stunden gelinde erwärmt, unter Anwendung von Rückflusskühlung und Luftabschluss. Die vom Jodsilber befreite Aetherlösung hinterlässt, nach Destillation aus dem Wasserbade, die entsprechenden Ester als farblose Flüssigkeiten, die durch fractionirte Destillation leicht vollkommen rein erhalten werden. Der Dimethylester, $CH_3O.O.C(CH_3):C(CH_3).CO.OCH_3$, siedet bei 219° (nicht corrig.), ist stark lichtbrechend und besitzt das spec. Gewicht 1.1256 bei 0° (Wasser von 0° als Einheit). Er ist in Wasser unlöslich, in Aether, Methyl- und Aethyl-Alkohol sehr leicht löslich.

Der Diäthylester, dessen Bildung viel rascher erfolgt, siedet bei 237° und gleicht in allen Eigenschaften völlig dem Methylester.

Beide Ester sind übrigens schon von W. Roser¹⁾ und von Otto und Beckurts²⁾ erhalten, jedoch nur unvollständig beschrieben.

Behandlung des Pyrocinchonsäureesters mit alkoholischem Ammoniak. 5 g Dimethylester und 18 ccm, bei 0° gesättigtes, methylalkoholisches Ammoniak wurden während 24 Stunden bei 100–106° in zugeschmolzenen Röhren erwärmt. Der Röhreninhalt wurde durch Destillation aus dem Wasserbade vom Ammoniak und Alkohol befreit und mit einer kleinen Menge absoluten Alkohols versetzt. Die so entstehende Krystallmasse, von der Mutterlauge (a) befreit, liefert nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, prismatische, farblose Krystalle, die bei 168° schmelzen, aber schon bei 165° weich werden. Die Krystalle sind in Wasser sehr leicht löslich (1:1) und krystallisiren aus diesem Lösungsmittel in langen, glänzenden Nadeln. In Methyl- und Aethyl-Alkohol sind dieselben weniger löslich, in Aether fast völlig unlöslich.

0.2237 g Sbst.: 37.8 ccm feuchten Stickstoff (14°, 757 mm) = 19.80 pCt. N.
— 0.2087 g Sbst.: 35 ccm feuchten Stickstoff (12.5°, 761 mm) = 19.88 pCt. N.

¹⁾ Diese Berichte 15, 1319.

²⁾ Diese Berichte 18, 835.

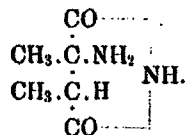
Der Pyrocinchonsäurediäthylester liefert mit Äthylalkoholischem Ammoniak, während 40 Stunden bei 103° erhitzt, nach Abdestilliren des überschüssigen Ammoniaks und Alkohols, ein Oel, das, über Schwefelsäure gestellt, bald eine krystallinische Masse ausscheidet, während reichliche Mutterlaugen (b) zurückbleiben. Ueber diese Mutterlauge und über die frühere (a) wird weiter unten berichtet. Die Krystallmasse, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, liefert farblose Krystalle, die bei 168° schmelzen, aber schon bei 165° erweichen.

0.2522 g Sbst.: 43.2 ccm feuchten Stickstoff (18°, 756.3 mm). — 0.2289 g Sbst.: 0.4266 g CO₂, 0.1526 g H₂O.

C₆H₁₀O₂N₂. Ber. C 50.70, H 7.04, N 19.72.

Gef. » 50.82, » 7.40, » 20.13.

Die aus den beiden Estern erhaltenen Krystalle sind sonach identisch und stellen offenbar das Imid der Aminodimethylbernsteinsäure dar, dem folgende Formel zukommt:

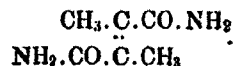


Die ersten Mutterlaugen dieses Imids scheiden bald eine weisse Substanz aus, die sehr leicht in Alkohol löslich ist und aus Wasser in schönen Krystallen, welche bei 215° schmelzen und bei 205° schon weich sind, erhalten wird. Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Resultate:

0.3578 g Sbst.: 63 ccm feuchten Stickstoff (18.5°, 750 mm).

C₆H₁₀N₂O₂. Ber. N 19.72. Gef. N 20.04.

Dieser Zusammensetzung entspricht ganz gut das Pyrocinchonsäurediamid mit folgender fumaröider Constitutionsformel:



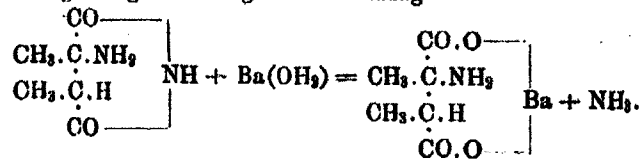
Die stereoisomere malenoide Form dieser Verbindung wird weiter unten beschrieben. Die Mutterlaugen (a) und (b) scheiden nach einigen Tagen eine kleine Menge von Krystallen ab, welche in Alkohol und Aether unlöslich und in Wasser sehr schwer löslich sind; sie schmelzen bei einer höheren Temperatur als 330°. Diese stickstoffhaltige Substanz bildet sich auch in kleiner Menge bei jedesmaligem Umkrystallisiren des reinen Aminodimethylbernsteinsäureimids (Schmp. 168°) aus wässrigem Alkohol; es handelt sich um ein Additionsproduct des Aminoimids mit Wasser, oder wahrscheinlicher einem Verseifungsproduct, mit einem Atom Stickstoff, weil es ebenfalls aus dem ersten, unten beschriebenen Homoasparaginsäureanhydrid entsteht.

Verseifung des Aminodimethylbernsteinsäureimids.

Die Verbindung liefert beim Verseifen mit Barythydrat eine Ammoniakmenge, die der Hälfte des darin enthaltenen Stickstoffs entspricht.

I. 5 g Sbst. entwickelten 0.591 g NH_3 . — II. 5 g Sbst. entwickelten 0.598 g NH_3 . — Theoretisch für 5 g Sbst. 0.598 g NH_3 .

Es ist damit die Constitution des Imids nachgewiesen, und die Verseifung erfolgt nach folgender Gleichung:



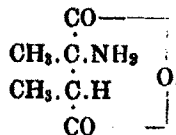
Die das Baryumsalz enthaltende Lösung wurde, durch Zusatz der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure von Baryt befreit und nach dem Titrieren auf dem Wasserbad, bis zur Syrupconsistenz eingeeengt. Nach kurzer Zeit scheidet sich aus diesem Syrup eine weisse Substanz aus, welche, wiederholt aus wenig Wasser umkrystallisirt, bei 164—165° schmilzt (nicht corrig.). Dieselbe ist sehr löslich in Wasser, weniger in Methyl- und Aethyl-Alkohol und unlöslich in Aether. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0.2165 g Sbst.: 18.4 ccm N (12°, 761 mm). — 0.2402 g Sbst.: 21 ccm N (18°, 750.5 mm). — 0.2558 g Sbst.: 0.4770 g CO_2 , 0.1557 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 50.35, H 6.29, N 9.78.

Gef. » 50.85, » 6.76, » 10.10, 9.98.

Die Substanz stellt demnach das Anhydrid der Aminodimethylbernsteinsäure dar und besitzt die Constitution:



Hr. Prof. Artini hat die Güte gehabt, jene Substanz krystallographisch zu studiren, und theilte mir folgende Resultate mit:

Krystalssystem: monoklin, prismatische Klasse.

Axenverhältnisse: a : b : c = 0,7955 : 1 : 0,5914. $\beta = 64^\circ 18'$.

Beobachtete Formen:

{001}, { $\bar{1}$ 01}, {110}, { $\bar{1}$ 11}, { $\bar{1}$ 21}

Winkel Gemessen

(110) · ($\bar{1}$ 10) = $71^\circ 16'$

(001) · ($\bar{1}$ 11) = $51^\circ 38'$

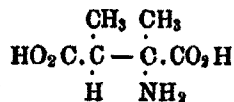
($\bar{1}$ 01) · ($\bar{1}$ 11) = $29^\circ 13'$

($\bar{1}$ 21) · ($\bar{1}$ 01) = $48^\circ 12'$

(001) · ($\bar{1}$ 01) = $44^\circ 40'$

Die Spaltbarkeit ist leicht und vollkommen nach {001}. Die optischen Axen liegen normal zur Symmetrieebene. Die spitze Biseotrix tritt mit starker Neigung auf {001} aus.

Beim wiederholten Sieden dieses Anhydrids mit Wasser, bildet sich jedes Mal eine kleine Menge einer weissen, stickstoffhaltigen, krystallinischen Substanz, welche bei 330° noch nicht schmilzt. Sie ist in Alkohol und Aether unlöslich, nur sehr wenig in Wasser, dagegen sehr leicht in Salzsäure löslich. Nach ihrer Entstehungsweise, in diesem und im vorigen Fall, kann diese Substanz kaum etwas anderes als die noch nicht beschriebene Aminodimethylbernsteinsäure von folgender Constitution:



sein; ich behalte mir vor, diese Substanz weiter zu studiren.

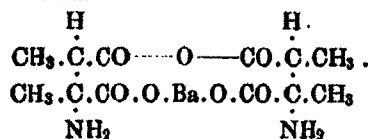
Das durch Behandlung des Dimethyl-Asparaginsäureanhydrids mit der äquivalenten Menge Barytwasser dargestellte saure Barymsalz stellt, nach dem Einengen im leeren Raum, eine weisse krystallinische Masse dar, die kein Krystallwasser enthält und bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden kann, dagegen bei 140° sich unter Schwärzung zersetzt. Die Analyse dieses Salzes gab folgende Zahlen:

0.5330 g Sbst.: 0.2824 g BaSO₄. — 0.3788 g Sbst.: 0.4537 g CO₂
0.1518 g H₂O.

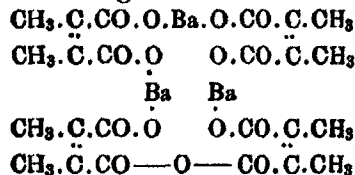
C₁₂H₁₆O₇Ba. Ber. C 32.80, H 4.10, Ba 31.20.

Gef. » 32.66, » 4.56, » 31.15.

Diese Zahlen führen zu einem Gehalt von 12 Atomen Kohlenstoff auf 1 Atom Baryum, sodass der Substanz sehr wahrscheinlich folgende Formel zukommt:



Die Zusammensetzung steht in Harmonie mit derjenigen eines von C. A. Bischoff¹⁾ erhaltenen Salzes der Pyrocinchonsäure, für welches er folgende Formel giebt:



¹⁾ Diese Berichte 24, 2019.

Aus den Mutterlaugen des Aminodimethylbernsteinsäureanhydrids scheidet sich nach längerer Zeit eine weisse, stickstoffhaltige Verbindung aus, die, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, in kleinen bei 175° schmelzenden Krystallen erhalten wird, aber bis jetzt nicht analysirt wurde; ich behalte mir vor, auf dieselbe zurückzukommen.

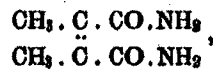
Die oben erwähnten, ursprünglichen Mutterlaugen (a) und (b) des Imids, liefern nach wiederholtem Concentriren im Exsiccator, eine krystallinische, in ein dickes Oel eingebettete Masse. Nach wiederholtem Umkrystallisiren wird die krystallinische Substanz in Form harter, farbloser Warzen erhalten, die bei 161° schmelzen, aber bereits bei 155° erweichen. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.2026 g Sbst.: 85.8 com N (23.5°, 755.2 mm) Druck. — 0.2185 g Sbst.: 0.3986 g CO₂, 0.1500 g H₂O.

C₈H₁₀N₂O₂. Ber. C 50.70, H 7.04, Na 19.71.

Gef. » 50.92, » 7.80, » 19.46.

Die Substanz stellt demnach die malenoide Form des vorher beschriebenen stereoisomeren Pyrocinchonsäurediamids:



dar.

Für die malenoide Form dieser Verbindung spricht seine Löslichkeit, sein Schmelzpunkt und besonders sein Verhalten bei der Verseifung, welches genau demjenigen des weiter unten beschriebenen Pyrocinchonsäureimids entspricht.

Die Verseifung mit Barytwasser wurde während 20 Stunden bei Siedehitze fortgesetzt und das entwickelte Ammoniak in einer titrirten Schwefelsäurelösung absorhirt:

2.3290 g Sbst. entwickelten 0.2500 g Ammoniak.

Diese Menge entspricht genau einem Atom Stickstoff, da für 2 Atome 0.557 g Ammoniak entstehen sollte. Ein solches, scheinbar anormales Resultat beruht auf einer molekularen Umsetzung, welche bei dem Pyrocinchonsäureimid näher studirt und erklärt wird; sie führt in der That zu einem stickstofffreien und einem stickstoffhaltigen Product. Nach dem genauen Ausfällen des Baryums mit Schwefelsäure wurde die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade etwas eingeeengt und mit Aether 5—6-mal ausgeschüttelt. Die Aetherlösung scheidet beim Verdunsten eine kleine Menge einer stickstofffreien Substanz aus, welche ich noch nicht studirt habe. Die zurückgebliebene wässrige Flüssigkeit wurde bis zur Syrupconsistenz eingeeengt und im Exsiccator getrocknet; sie scheidet nach einiger Zeit eine krystallinische, stickstoffhaltige Substanz aus, die ich noch nicht näher untersucht habe.

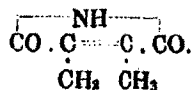
Wenn die oben erwähnten Mutterlauge (a) und (b) keine Krystalle von Diamid mehr abscheiden, werden sie wiederholt mit überschüssigem Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug liefert beim Eindampfen eine schön krystallinische, schuppige Masse, die von einem gelblichen Oel durchtränkt ist. In heissem Wasser sind die Krystalle löslich, das Oel bleibt unverändert zurück. Aus dem wässrigen Auszug dieses Gemisches scheiden sich im Exsiccator zahlreiche, schön ausgebildete, längliche Tafeln aus, die phenolartigen Geruch besitzen und bei 118–119° schmelzen. Durch Sublimation kann diese Substanz ganz rein in seidenglänzenden, flachen Nadeln erhalten werden; sie ist in Alkohol leicht löslich, weniger in Aether und in Wasser. Die Analyse gab folgende Resultate:

0.2820 g Sbst.: 23.8 ccm N (26.5°, 746.75 mm). -- 0.2587 g Sbst.: 0.5488 g CO₂, 0.1413 g H₂O.

C₉H₇O₃N. Ber. C 57.60, H 5.62, N 11.20.

Gef. » 57.85, » 6.06, » 11.18.

Diese Zahlen entsprechen dem Pyrocinchonsäureimid von folgender Formel:



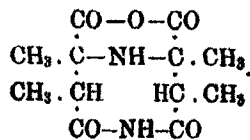
H. Weidel und R. Brix¹⁾ erhielten beim Erhitzen von Pyrocinchonsäureanhydrid mit alkoholischen Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bei 100° eine Substanz, welche von ihnen ebenfalls als Pyrocinchonsäureimid betrachtet wird; bei Wiederholung dieser Reaction erhält man in der That dieselbe Substanz, wie Schmelzpunkt (118–119°) und übrige Eigenschaften beweisen.

Die Verseifung dieser Substanz mit Barytwasser führt aber, wenigstens scheinbar, zu widersprechenden Resultaten, weil dieselbe nur die Hälfte des Stickstoffes als Ammoniak abgibt, wie folgende Zahlen zeigen:

I. 1.8072 g meines Imids, nach 24 Stunden Siedens mit überschüssigem Baryt, entwickelten 0.128 g Ammoniak.

II. 2.7152 g Weidel'sches Imid, bei derselben Verseifung, entwickelten 0.8252 g Ammoniak.

Nach der Formel von Weidel und Brix sollte in I 0.2457 g, in II 0.6500 g Ammoniak entstehen, während nur die Hälfte Stickstoff erhalten wird. Es scheint daher, dass der Substanz eine complicirtere Formel zukommt, welche eine Amino- und eine Amidgruppe enthält, etwa



¹⁾ Monatsh. f. Chem. 1882, III, 610.

Die gefundene Zusammensetzung stimmt aber mit dieser Formel nicht gut überein und ausserdem führt die, nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführte Bestimmung der Molekulargrösse, zur einfacheren Formel, wie folgende Zahlen beweisen:

I. Kryoskopische Bestimmung mit Essigsäure als Lösungsmittel:

Lösungsmittel: 20.4780 g.			
Substanz 0.3166 g	Depression 0.385°	Molekulargewicht = 157	
» 0.7257 »	» 0.95°	» = 145	

Da die Substanz wenig löslich ist, so wandte ich noch verdünntere Lösungen an:

Lösungsmittel	Substanz	Depression	Molekulargewicht
20.1095 g	0.0556 g	0.09°	146
26.8092 »	0.1408 »	0.155°	132

II. Mit Hilfe der Siedemethode, unter Anwendung von Aether als Lösungsmittel:

Gewicht des Lösungsmittel	Gewicht der Substanz	Siedepunkts- erhöhung	Molekulargewicht
36.1775 g	0.6388 g	0.315°	137
36.1775 »	0.8789 »	0.425°	139
36.1775 »	1.3562 »	0.645°	142

Das Molekulargewicht der einfachen Imidformel ist 125, während die complicirtere Zusammensetzung 268 verlangt. Ist es folglich unzweifelhaft, dass der Verbindung die einfache Formel zugehört, so musste man dann freilich die Annahme machen, dass ein Theil des während der Verseifung entwickelten Ammoniaks sich in secundärer Reaction mit dem freiwerdenden Amid verbindet und sich als Amid und Wasserstoff der doppelten Bindung substituirt.

Um diese Verhältnisse endgültig aufzuklären, ist es unerlässlich, alle während der Verseifung entstehenden Producte qualitativ und quantitativ zu verfolgen. In der That gelangte ich unverhofft zu einer stickstofffreien Säure, die ein Stereoisomeres der hypothetischen Pyrocinchonsäure darstellt, und die nicht leicht etwas anderes sein kann, als die gesuchte, fumaroide oder eventuell die der Itaconsäure entsprechende Form der Pyrocinchonsäure.

Das Verseifungsproduct des Imids wurde mit soviel Schwefelsäure behandelt, als nöthig war, um alles Baryum als Sulfat auszufällen; dabei entwickelte sich keine Kohlensäure, sodass jede beliebige Zersetzung des Imids ausgeschlossen ist. Die filtrirte Flüssigkeit wurde, nach theilweiser Verdampfung 5—6 Mal mit dem gleichen Volum Aether ausgeschüttelt. Aus der Aetherlösung scheidet sich eine stickstofffreie, krystallinische Substanz, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser sich in kleinen, harten, weissen, zu Warzen vereinigten Prismen ausscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 151—152°. Die zurückgebliebenen und einge-

engte, wässrige Flüssigkeit scheidet, nach einiger Zeit, weisse, stickstoffhaltige Krystalle aus, welche bei 175° unter Gasentwicklung schmelzen und welche ich bis jetzt noch nicht analysirt habe. Es handelt sich vielleicht um denselben Körper, welcher sich aus den Mutterlaugen des Aminodimethylbernsteinsäureanhydrids ausscheidet, und diese Thatsache wird wahrscheinlich die Constitution jener Verbindung erklären.

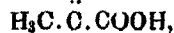
Die stickstofffreie, bei 152° schmelzende Substanz ergab bei der Analyse folgende Resultate:

0.2421 g Sbst.: 0.4496 g CO₂, 0.1276 g H₂O.

C₆H₉O₄. Ber. C 50.00, H 5.55.

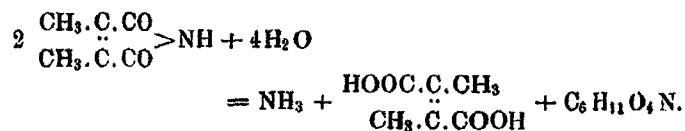
Gef. » 50.66, » 5.85.

Dieser Zusammensetzung entspricht genau eine Isopyrocinchonsäure, und zwar die fumaröide Form,



oder, nach den neuen Betrachtungen von Fittig u. Kettner¹⁾, die Itaconsäure-Modification.

Die Verseifung des Imids kann daher durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Das stickstoffhaltige Product dieser Reaction habe ich noch nicht näher untersucht, während die Constitution der Isopyrocinchonsäure auch durch folgende Reaction bestätigt wird:

Behandlung des Aminodimethylbernsteinsäureanhydrids mit Jodmethyl und Alkali.

Diese Reaction wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben bei Luftabschluss ausgeführt. Es reagiren nach und nach 3 Mol.-Gew. Jodmethyl und 2 Mol.-Gew. kaustisches Kali auf 1 Mol.-Gew. Anhydrid, welches in 1 Mol.-Gew. Alkali gelöst wurde, bei Gegenwart von Methylalkohol. Sobald die Reaction beendet ist und die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt, verdampft man die Masse auf dem Wasserbade und trocknet den Rückstand auf Schwefelsäure.

Das Kaliumsalz der erwarteten Isopyrocinchonsäure (Fumaröide Form) scheint sehr leicht in Alkohol löslich zu sein, und ist daher sehr schwer vom Jodkalium und Tetramethylammoniumjodid zu

¹⁾ Ann. d. Chem. 309, 166.

trennen. Ich erreichte nur zum Theil das Ziel durch wiederholte fractionirte Krystallisation, und es hinterblieb am Ende das Kaliumsalz als dicker Syrup. Letzterer wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt eine krystallinische Masse zurück, welche gegen 150° schmilzt und nichts anderes als Isopyrocinchonsäure sein kann, weil das Pyrocinchonsäureanhydrid bei 96° schmilzt, während sie in Aussehen und Schmelzpunkt derselben stickstofffreien Säure gleicht, welche beim Versäpfen von Pyrocinchonsäureimid entsteht.

Rocchette (Schio), Italien. Februar 1900.

227. Eugen Bamberger: Berichtigung.

(Eingegangen 27. April.)

In einer unlängst erschienenen Arbeit über sauerstoffactivirende Eigenschaften der Arylhydroxylamine erörterte ich u. A. die »Engler-Wild'sche Theorie«, welche nach meiner Ansicht in vielen Fällen die befriedigendste Erklärung des unter dem Namen der Sauerstoffactivirung bekannten Vorgangs enthält. Ich halte es für eine Pflicht der Gerechtigkeit, nachträglich auf eine mir inzwischen bekannt gewordene Thatsache aufmerksam zu machen: dass die nämliche Theorie auch von A. Bach in Genf — unabhängig von Engler und Wild — in voller Klarheit ausgesprochen worden ist; diese Theorie ist demnach als Engler-Wild-Bach'sche zu bezeichnen.

Engler trug dieselbe zuerst im Karlsruher naturwissenschaftlichen Verein vor und zwar in der Sitzung vom 20. November 1896¹⁾; Bach unterbreitete sie der Pariser Academie am 3. Mai 1897²⁾ und Engler-Wild übersandten ihre die genannte Theorie enthaltende Abhandlung der Redaction dieser Zeitschrift am 29. Juni 1897³⁾.

Demnach theilen sich Engler-Wild und A. Bach in die Autorschaft.

Hr. Bach theilt mir mit, dass mehr als 10 mg im Liter enthaltende Lösungen von Wasserstoffperoxyd Indigcarmin auch ohne Katalysatoren allmählich oxydiren. Demnach könnte die durch Arylhydroxylamine bei Luftgegenwart bewirkte (nur langsam erfolgende) Indigoentbläuung auf die Wirkung des gleichzeitig entstehenden Wasserstoffperoxyds zurückführbar sein; die Entscheidung dieser Frage muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Zeile 16 von unten in meiner Mittheilung (diese Berichte 33, 115) fehlt vor »Azoxybenzofiltrats« das eigentlich selbstverständliche Wort »ätzalkalisirt«.

Zürich, April 1900.

¹⁾ 13. Band der Verhandl. des naturwissenschaftl. Vereins zu Karlsruhe.

²⁾ Compt. rend. 124, 951—954. ³⁾ Diese Berichte 30, 1669.

226. M. Kerschbaum: Berichtigung.

(Eingegangen am 17. April.)

In der Abhandlung diese Berichte 33, 877 findet sich auf Seite 878 eine Verwechslung, indem die unter 2) citirte Arbeit nicht von Barbier, sondern von Bouveault herrührt. Der Letztere erkennt die Citralsemicarbazone vom Schmp. 164 und 171° an und bestätigt auch die Ausführungen Tiemann's, dass das Citralsemicarbazon vom Schmp. 135° ein Gemisch dieser beiden Formen ist. Auf Grund theoretischer Betrachtungen neigt er allerdings noch der Ansicht zu, dass die Verschiedenheit der beiden Citrale in einer Structur-isomerie ihren Grund habe.

Barbier (Bull. soc. chim. 1899, 13, 635) dagegen nimmt wohl die Existenz nur zweier, wahrscheinlich stereoisomerer Citrale an, bleibt jedoch auf seinen früheren Angaben betreffs der Schmelzpunkte der entsprechenden Citralsemicarbazone (135° und 171°) stehen, obgleich durch die Arbeiten von Tiemann, welche von Barbier eigenthümlicher Weise nicht erwähnt werden, diese Verhältnisse im obigen Sinne vollständig klar gelegt sind.

Berichtigungen.

- Jahrg. 33, Heft 6, S. 880, Z. 3 v. u. lies: »80.0 Natron« statt »40.0«.
 » 33, » 7, » 1129, » 6 v. o. lies: »Terpin« statt »Terpen«.
 » 33, » 7, » 1135, » 14 v. o. lies: »21.30« statt »27.02«.
 » 33, » 7, » 1135, » 18 v. o. lies: »20 30« statt »70.03«.
 » 33, » 7, » 1136, » 11 v. o. lies: »noch« statt »nach«.
 » 33, » 7, » 1137, » 17 v. u. lies: »0.1524« statt »1.1524«.
 » 33, » 7, » 1138, » 9 v. u. lies: »1 pCt.« statt »4 pCt.«.
 » 33, » 7, » 1139, » 3 v. o. lies: » $n_D = 1.480$ « statt »7.480«.
 » 33, » 7, » 1139, » 13 v. u. lies: »0.1740 g Sbst.« statt »0.0174«.



Inhaltsangabe zu No. 1.

	Seite		Seite
Sitzung vom 2. Januar 1900	1	15. Widtsø, J. A., u. Tollens, B., Ueber Arabinose, Xylose und Fucose aus Traganth	182
Mittheilungen:		16. Widtsø, J. A., u. Tollens, B., Ueber die Reactionen des Methyl-Furfurols und der Methyl-Pentosane	148
1. Engler, C., Zur Geschichte der Bildung des Erdöls	7	17. Liebermann, C., Hürling, P., u. Wiedermann, F., Ueber Abkömmlinge der Carminsäure	149
2. Bredt, J., u. Hof, H., Ueber Chloryl- und Bromyl-Phthalimid und deren Umwandlung in Isatosäureanhydrid und Acetylanthranil	21	18. Namlock, L., u. Wolfenstein, R., Zur Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Fettamine	159
3. Knorre, G. V., u. Aradt, K., Ueber die Oxydation des Hydroxylamins	30	19. Pechorr, R., Wolfes, O., u. Buckow, W., Synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe; Synthese von (1)- u. (3)-Methoxyphenanthren	162
4. Muthmann, W., u. Böhm, R., Ein neues Trennungsvorverfahren der Gadoliniterden und Darstellung reiner Yttria	42	20. Pechorr, R., Synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe: Synthese von Pseudo-Thebaol	176
5. Bleier, Otto, u. Kohn, Leopold, Ueber die Dampfdichte des Schwefels	50	21. Thiele, Herm., Ueber das Leuchten der Auer-Glühkörper	188
6. Scholl, Roland, u. Kacer, F., Die Beziehungen der Knallsäure zur Isocyanäure und die Bildung von Phenylurethan aus Phenol und Knallquecksilber	51	22. Bülow, Carl, Beitrag zur Kenntniss fett-aromatischer Azo- und Disazo-Combinationen des Paraphenylendiamins	187
7. Noyes, William A., Ueber die Camphersäure; Synthese des 2.8.8-Trimethyleyclopentanons, eines Campherderivats	54	28. Ransom, J. H., Ueber o-Oxyphenylurethan und o-Amino-phenyl-Aethylcarbonat	199
8. Hantzsch, A., u. Silberrad, O., Ueber die Polymerisationsproducte aus Diazoessigester	58	24. Tanatar, S., Ueber Superoxyde	206
9. Lewkowitsch, J., Zur Theorie des Verseifungsprocesses	89	25. Marckwald, W., u. McKenzie, Alex., Ueber die Spaltung racemischer Verbindungen in die activen Componenten	208
10. Bamberger, Eug., u. Müller, Jens, Zur Kenntniss der Nitrosamine methylirter Nitraniline	100	26. Erdmann, H., Eine neue Reaction zur Erkennung und Bestimmung minimaler Mengen salpetriger Säure	210
11. Bamberger, Eug., Ueber die Oxydation wässriger Arylhydroxylaminlösungen durch den Luftsauerstoff	118	27. Groneberg, M., Ueber Benzylidenderivate des Triaminodiphenylamins	216
12. Brühl, J. W., Antwort an Hrn. Hantzsch	122	28. Koenigs, Wilhelm, Ueber Tetrahydro- α -chinolylpropionsäure	218
13. Baeyer, Adolf, u. Villiger, Victor, Ueber die Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone	124	Berichtigungen	228
14. Bornthsen, A., u. Bazlen, M., Zur Kenntniss der hydro-schwefligen Säure	126		

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Arndt, K. 30.	Huntzsch, A. 58.	Noyes, W. A. 54.
Bayer, A. 124.	Höring, P. 149.	Pachorr, R. 162. 176.
Bamberger, E. 100. 118.	Hof, H. 21.	Ransom, J. H. 199.
Bazlen, M. 126.	Kacer, F. 51.	Scholl, R. 51.
Berntsen, A. 126.	Knorre, G. v. 30.	Silberrad, O. 58.
Bleier, O. 50.	Koenige, W. 218.	Tanatar, S. 205.
Böhm, R. 42.	Kohn, L. 50.	Thiele, H. 188.
Bredt, J. 21.	Lewkowitzsch, J. 89.	Tollens, B. 132. 148.
Brühl, J. W. 122.	Liebermann, C. 149.	Villiger, V. 124.
Buckow, W. 162.	Mamlock, L. 159.	Widtsos, J. A. 132. 148.
Bülow, C. 187.	Marckwald, W. 208.	Wiegermann, F. 149.
Engler, C. 7.	McKenzie, A. 208.	Wolfe, O. 162.
Erdmann, H. 210.	Müller, J. 100.	Wolfenstein, R. 159.
Groneberg, M. 215.	Muthmann, W. 42.	

Inhaltsangabe zu No. 2.

	Seite		Seite
Sitzung vom 22. Januar 1900	229	42. Kostanecki, St. v., u. Tam-	
Protocoll der Vorstands-Sitzung		bor, J., Ueber den Aufbau	
vom 8. Januar 1900	232	des Flavons aus seinen Spal-	380
Mittheilungen:		tungsproducten	
29. Rupe, Hans, u. Labhardt,		43. Weller, M., Zur Aufklärung	
Hans, Eine neue Synthese	238	der Wurtz-Fittig'schen	
von Phenylxytriazolen		Synthese. 4. Mittheilung.	
30. Rupe, Hans, u. Labhardt,		Brommesitylen und Natrium;	384
Hans, Ueber unsymmetrische		Mesitylbromid und Natrium	
Phenylhydraxinderivate	246	44. Fischer, Emil, u. Windaus,	
31. Meyer, Jacob, u. Rohmer,		Adolf, Ueber die Bildung	
Martin, Ueber die Einwir-		der quaternären Ammonium-	
kung von Formaldehyd auf		verbindungen bei den Homo-	
o-Nitranilin	250	logen des Anilins	345
32. Stolz, Friedrich, Ueber die		45. Vongerichten, E., Ueber die	
sogenannten Isopyrazolderi-		stickstofffreien Spaltungspro-	
vate	262	ducts des Morphins	352
33. Behrend, Robert, u. Schrei-		46. Willstätter, Richard, u.	
ber, Hermann, Ueber Brom-		Iglauer, Fritz, Ueber Oxy-	
aminocrotensäureester	265	methylenotropion. (XIII. Mit-	
34. Albert, R., u. Buchner, Ed.,		theilung über »Ketone der	
Hefepresssaft und Fällungs-		Tropingruppe«.)	359
mittel	266	47. Willstätter, Richard, Ueber	
35. Bamberger, Eugen, u.		die Reaction des Dimethyl-	
Brady, Friedr., Ueber die		piperidine mit Halogenen	365
Einwirkung der Alkalien auf		48. Freund, Martin, Zur Kennt-	
Arylhydroxylamine	271	niss des Cotarins	380
36. Semmler, F. W., Ueber		49. Stollé, R., Ueber die Hy-	
Tanaceton und seine Deri-		drirung des Succinyllobern-	
vate	275	steinsäureesters	390
37. Hantzsch, A., u. Osswald,		50. Abegg, R., Bemerkung über	
G., Ueber die Umwandlung		die Dissociationswärme der	
von Farbbasen in Pseudo-		Violursäure und die des	
ammonium-Hydrate, -Cyanide		Wassers	393
und -Sulfonsäuren	278	51. Kehrman, F., Ueber den	
38. Stock, A., Ueber die Con-		Platzwechsel der orthochi-	
stitution des Auramins	318	noiden Doppelbindungen in	
39. Meyer, Stefan, Bemerkung		den Azoniumkörpern und	
zu der Abhandlung der Hrn.		dessen Ursachen	395
H. du Bois und O. Lieb-		52. Willstätter, Richard, u.	
knecht: Molekulare Sus-		Bode, Adolf, Ueber Alkali-	
ceptibilität der Salze seltener		salze von Amidoketonen.	
Erden	320	(XIV. Mittheilung über »Ke-	
40. Harpe, B. v., u. Kostanecki,		tone der Tropingruppe«.)	411
St. v., Ueber das 3.8'-Di-		53. Pinnow, Joh., Acetylierung	
oxyflavon	322	mit Essigsäureanhydrid in	
41. Kostanecki, St. v., u.		wässriger Lösung	417
Schmidt, Th., Ueber das		54. Simonis, H., u. Wenzel,	
2.8'.4'-Trioxyflavon	326	G., Ueber Tribromcumarin	
		und einige Derivate desselben	421

	Seite		Seite
55. Wedekind, Edgar, Stereochemische Beobachtungen über das Verhalten von Pikrylchlorid gegen aromatische Amine	428	bilität paramagnetischer Salze der Eisen-Gruppe	448
56. Estreicher, Tadouss, Zur Kenntniss des secundären Butylbenzols	488	58. Gabriel, S., u. Colman, James, Ueber die Constitution der Naphtoylbenzoesäure, des Naphtanthrachinons und Naphtanthracens	446
57. Liebknecht, O., u. Wills, A. P., Molekulare Suscepti-		Berichtigungen	449

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Abegg, R. 398.	Iglauer, F. 359.	Semmler, F. W. 275.
Albert, R. 266.	Kehrmann, F. 395.	Simonis, H. 421.
Bamberger, E. 271.	Kostanecki, St. v. 322.	Stock, A. 318.
Behrend, R. 265.	326. 330.	Stollé, R. 390.
Bode, A. 411.	Labhardt, H. 238. 246.	Stolz, F. 262.
Brady, F. 271.	Liebknecht, O. 448.	Tambor, J. 380.
Buchner, E. 366.	Meyer, J. 250.	Vongerichten, E. 352.
Colman, J. 446.	Meyer, S. 320.	Wedekind, E. 426.
Estreicher, T. 486.	Oswald, G. 278.	Weiler, M. 384.
Fischer, E. 345.	Pinnow, J. 417.	Wenzel, G. 421.
Frend, M. 380.	Rohmer, M. 250.	Wills, A. P. 448.
Gabriel, S. 446.	Rupe, H. 333. 216.	Willstätter, R. 359. 365.
Hantsch, A. 278.	Schmidt, Th. 326.	411.
Harpe, B. v. 322.	Schreiber, H. 265.	Windaus, A. 345.

Inhaltsangabe zu No. 3.

	Seite		Seite
Sitzung vom 12. Februar 1900	451	72. Pauly, Herm., u. Lieck, Hans, Zur Kenntniss des Mesityloxyds	500
Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 22. Januar 1900	454	73. Hantzsch, A., u. Smythe, J. S., Zur Umlagerung von Bromdiazoniumchloriden in Chlordiazoniumbromide	505
Mittheilungen:		74. Hantzsch, A., Ueber den Jodstickstoff N ₂ J	522
59. Buseh, M., u. Heinrichs, C., Umwandlung von Tetrazin- in Triazol-Derivate	455	75. Schumann, M., Zur Kenntniss des Disozirungsprocesses und der salpetrigen Säure	527
60. Weiler, M., Synthese von Homologen des Diphenylmethans durch Oxydation von Toluol und seinen Homologen	464	76. Bamberger, Eugen, u. Hill, Adolf, Directe Oxydation von Jodarylen	533
61. Bloch, H., u. Kostanecki, St. V., Ueber das β -Methyl-8-Oxy-Pheno- γ -Pyron (β -Methyl-8-Oxychromon)	471	77. Bamberger, Eug., u. Djerdjian, G., Ueber den Pyrrolaldehyd	536
62. Bistrzycki, A., Die Oxydation des Hydrazobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff	476	78. Schmidt, Julius, Ueber die Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf α -Naphthochinon — eine neue Bildungswiese von Hydrindenderivaten	543
63. Duden, P., Ueber die Benzolsulfamide primärer Basen und die Benutzung der Hinsberg'schen Reaction zu Constitutionsbestimmungen	477	79. Stock, Alfred, Zur quantitativen Bestimmung des Aluminiums	548
64. Duden, P., u. Macietyre, A. E., Ueber das Vinylamin der Camphergruppe	481	80. Vorländer, D., u. Schilling, R. von, Isomere Ester-säuren der Phenylglycino-carbonsäure	553
65. Duden, P., Ueber eine zur Demonstration geeignete Erscheinung des chemischen Gleichgewichts	483	81. Vorländer, D., u. Weissbrenner, H., Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Phenylglycino-carbonsäure	555
66. Schall, G., Zur Dampfdichte des Schwefels	484	82. Vorländer, D., u. Weissbrenner, H., Acetylierung der Phenylglycino-carbonsäure	556
67. Drossbach, G. P., Vorrichtung zum Ausglühen grösserer Substanzmengen im Laboratorium	486	83. Willstätter, Richard, u. Lessing, Rudolf, Ueber Benzolsulfamide primärer Basen	557
68. Sandelin, S. S., Ueber Furbornsteinsäure	487	84. Tiemann, Ferd., Ueber das Methyl-2-hepten-4-on-6 und die Synthese einer aliphatischen Isogeraniumsäure	559
69. Sandelin, S. S., Ueber Furfurylbornsteinsäure	489	85. Liebermann, G., Ueber die malonesterartigen Derivate des Dibrom- α -naphthochinons (IV. Mittheilung)	566
70. Sandelin, S. S., Ueber Furoyllessigsäure und Furmethylketon	492		
71. Fichter, Fr., Knzenauer, Joseph, u. Uellenberg, Emil, Ueber das 1-Phenyl-4-methylpyrazolon	494		

	Seite		Seite
86. Dieckmann, W., Ueber die Nitrosirungsproducte cyclischer β -Ketoncarbonsäureester. (Bisnitroso- β -ketoncarbonsäureester und α -Oximidodicarbonsäuren) . . .	579	des durch Condensation von β -Methyladipinsäureester entstehenden Methyl- β -ketomethylencarbonsäureesters . . .	595
87. Dieckmann, W., u. Groeneveld, A., Ueber Nitrosirungsproducte und Constitution		88. Partheil, A., u. Gronover, A., Ueber die Einwirkung von Triäthylphosphin auf Orthoxylylenbromid . . .	606

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Bamberger, E. 538. 586.	Heinrichs, C. 455.	Schmidt, J. 548.
Bistrzycki, A. 476.	Hill, A. 533.	Schümann, M. 527.
Bloch, M. 471.	Kostanecki, St. v. 471.	Smythe, J. S. 505.
Busch, M. 455.	Lessing, R. 557.	Stock, A. 548.
Dieckmann, W. 579. 595.	Liebermann, C. 566	Tiemann, F. 559.
Djerdjian, G. 586.	Lieck, H. 500.	Uellenberg, E. 494.
Drossbach, G. P. 486.	Macintyre, A. E. 481.	Vorländer, D. 553. 555. 556.
Duden, P. 477. 481. 483.	Partheil, A. 606.	Weiler, M. 464.
Enzenauer, J. 494.	Pauly, H. 500.	Weissbronner, H., 555. 556.
Fichter, F. 494.	Sandelin, S. S. 487. 489. 492.	Willstätter R. 557.
Groeneveld, A. 595.	Schall, C. 484.	
Gronover, A. 606.	Schilling, R. v. 553.	
Hantzsch, A. 505. 522.		

D
 H
 K
 L
 M
 N
 O
 P
 Q
 R
 S
 T
 U
 V
 W
 X
 Y
 Z

Inhaltsangabe zu No. 4.

	Seite		Seite
Sitzung vom 26. Februar 1900	609	101. Hofer, Hans , Elektrosynthese von Diketonen und Ketonen	650
Mittheilungen:		102. Menne, Ernst , Ueber Pseudobarnstoffe	657
89. von Pechmann, H. , Ueber die Spaltung des Benzenylmethylimidchlorids	611	103. Thiele, Johannes , Ueber Ketonreactionen bei dem Cyclopentadien	666
90. von Pechmann, H. , u. Ansel, Otto , Ueber Vinylidenoxanilid und einige seiner Homologen	618	104. Thiele, Johannes , u. Eichwede, Heinrich , Zur Constitution des Tribromphenolbroms	678
91. Behrend, R. , und Meyer, Ferd. C. , Ueber die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Aminocrotonsäureester	621	105. Thiele, Johannes , u. Meisenheimer, J. , Ueber die Addition von Blausäure an Chinon	675
92. Vanino, L. , u. Hauser, O. , Notiz über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bleisuperoxyd	625	106. Doebner, O. , Ueber Glauconinsäuren (II. Mittheilung)	677
93. Abegg, R. , Berichtigung	626	107. Graebe, C. , Ueber die Constitution der Chrysenensäure	680
94. von Pechmann, H. , Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Pikrylacetat	627	108. Reverdin, Frédéric , und Crépieux, Pierre , Ueber das 1.4-Chlornaphthylamin	682
95. Jannasch, Paul , u. Biedermann, K. , Ueber Fällung und Trennung des Kupfers in natronalkalischer Flüssigkeit durch Hydrazinsulfat oder Hydrazinchlorhydrat	631	109. Braren, Wilhelm , und Buchner, Eduard , Ueber Pseudophenyllessigsäure	684
96. Ladenburg, A. , u. Krügel, C. , Ueber die Messung tiefer Temperaturen. II.	637	110. Willgerodt, C. , u. Schlösser, Peter , Ueber α -Naphthyljodidchlorid, α -Jodosonaphthalin, α_1 - α_1 -Dijod- α_2 - α_2 -dinaphthyl, α -Naphthylphenyljodiniumhydroxyd und Derivate derselben	692
97. Spiegel, L. , Die Bedeutung des Nitrit-Nachweises im Trinkwasser	639	111. Jacobson, P. , u. Loeb, A. , Notiz über Pentabrombenzol	702
98. von Pechmann, H. , und Bauer, Wilhelm , Ueber das benachbarte Dihydotetrazin (Osetetrazin)	644	112. Rosenheim, Arthur , und Itzig, Hermann , Ueber einige complexe Salze der Weinsäure und Apfelsäure und ihr spezifisches Drehungsvermögen	707
99. Wikander, Hjalmar , Ueber einige neue Derivate des <i>o-p-ana</i> -Trimethylchinolins	646	113. Gabriel, S. , u. Colman, J. , Notiz über Naphthylbenzoesäure	719
100. Jaubert, George, F. , Beiträge zur Darstellung der Naphtalsäure	649		

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Abegg, R. 626.	Graebe, C. 680.	Meyer, F. C. 621.
Ansel, O. 618.	Hauser, O. 625.	v. Pechmann, H. 611. 618. 627. 644.
Bauer, W. 644.	Hofer, H. 650.	Reverdin, F. 682.
Behrend, R. 621.	Itzig, H. 707.	Rosenheim, A. 707.
Biedermann, K. 631.	Jacobson, P. 702.	Schlösser, P. 692.
Braren, W. 684.	Jannasch, P. 631.	Spiegel, L. 639.
Buchner, E. 684.	Jaubert, G. F. 649.	Thiele, J. 666. 673. 675.
Colman, J. 719.	Krügel, C., 637.	Vanino, L. 625.
Crépieux, P. 682.	Ladenburg, A. 687.	Wikander, H. 646.
Doebner, O. 677.	Loeb, A. 702.	Willgerodt, C. 692.
Eichwede, H. 678.	Meisenheimer, J. 675.	
Gabriel, S. 719.	Menne, E. 657.	

Inhaltsangabe zu No. 5.

	Seite		Seite
Sitzung vom 12. März 1900 . . .	721	methylen-äthylendiamin und des Methylpiperazin . . .	761
Mittheilungen:			
114. Scholl, Roland, und Nörr, Wilhelm, Ueber die Ein- wirkung von Chlormonoxyd auf Benzol	728	123. Marekwald, W., Ueber das Dimethylenimin	764
115. Kötz, A., Ueber Xylylen- sulfhydrate	729	124. Wedel, J., Ueber die Ein- wirkung von Hydrazinhydrat auf einige Lactone	766
116. Cohn, Paul, und Tauss, Siegfr., Ueber Acetessig- säurementhyl ester	731	125. Wislicenus, Wilhelm, Ueber Flooren- und Inden-Oxalester	771
117. Tschügäeff, L., Ueber die Umwandlung von Carvon in Limonen	735	126. Semmler, F. W., Borncol und Isoborncol	774
118. Moschner, J., Zur Kenntniss des Hydrindens und über ein neues Oxyhydrinden	737	127. Weber, Carl, Otto, Ueber die Natur des Kautschuks	779
119. Petrenko Kritschenko, P., Die Hydroxylamin-derivate der Tetrahydropyronverbin- dungen. (II. Mittheilung)	744	128. Ris, C., Ueber schwefelhaltige Verbindungen aus <i>p</i> -Amido- phenol und Oxyazobenzol	796
120. Fichter, Fr., und Schiess, Em., Ueber einige Farbstoffe der Formazylreihe	747	129. Möhlau, Richard, und Schaposchnikoff, W., Ueber die Einwirkung von Tetra- methyldiamidobenzhydrat auf Rosindulin und Isorosindulin	799
121. Hantzsch, A., Zur Kenntniss der Salze und Basen aus Triphenylmethanfarbstoffen	752	130. Möhlau, Richard, u. Stroh- bach, E., Ueber J. Abel's Dibenzol-azo- β -dinaphtol- methan und Dinitroso- β -di- naphtolmethan	804
122. Esch, W., u. Marekwald, W., Zur Kenntniss des Tri- methylene-äthylendiamins und des Methylpiperazins	761	131. Stieglitz, Julius, u. McKee, Ralph, H., Ueber die Sauer- stoffäther der Harnstoffe: Methylscharnstoff	807

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Cohn, P. 731.	Moschner, J. 737.	Semmler, F. W. 774.
Esch, W. 761.	Nörr, W. 728.	Stieglitz, J. 807.
Fichter, F. 747.	Potrenko-Kritschenko, P. 744.	Strohbach, E. 804.
Hantzsch, A. 752.	Ris, C. 796.	Tauss, S. 731.
Kötz, A. 729.	Schaposchnikoff, W. 799.	Tschügäeff, L. 735.
Marekwald, W. 761. 764.	Schiess, E. 747.	Weber, C. O. 779.
Mc Kee, R. H. 807.	Scholl, B. 723.	Wedel, J. 766.
Möhlau, R. 799. 804.		Wislicenus, W. 771.

Inhaltsangabe zu No. 6.

	Seite		Seite
Sitzung vom 26. März 1900	818	146. Goldschmidt, Heinrich, u. Keppeler, Gustav , Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe. IV. Mittheilung	898
Mittheilungen:		147. Ullmann, F., u. Naef, E. , Ueber Synthesen in der Naphtacridinreihe. I. 2'-Methyl-1.2-Naphtacridin	905
132. Perrier, G. , Ueber die Rolle des Aluminiumchlorids bei der Friedel-Crafts'schen Reaction	815	148. Ullmann, F., u. Naef, E. , Ueber Synthesen in der Acridinreihe. II. 2'-Methyl-3'-Amido-1.2-Naphtacridin	912
133. Perrier, G. , Ueber die Anthraphenone	816	149. Fauly, Hermann, u. Boehm, Carl , Einwirkung von Aminen auf Dibromtriacetonamin. [II. Mittheilung über Pyrrolin- und Pyrrolidin-Derivate aus Triacetonamin].	919
134. Bullinheimer, Fr., u. Selts, E. , Ueber Kupferoxyd-Alkalitartarate und Fehling'sche Lösung. (II. Mittheilung)	817	150. Bischoff, C. A. , Studien über Verkettungen. XLII. Phenoxypropionsäuren und Derivate	924
135. Strömholm, Daniel , Ueber einige Sulfu- und Thetin-Verbindungen	828	151. Bischoff, C. A. , Studien über Verkettungen. XLIII. α -Phenoxy-Buttersäure, -Isobuttersäure und -Isovaleriansäure und deren Ester	931
136. Willgerodt, C., u. Howells, Vicent Allen , Ueber <i>as</i> -Jodoso-, Jodo- und Jodintum-Verbindungen aus <i>m</i> -Xylol	841	152. Haussermann, C. , Zur Kenntniss der tertiären aromatischen Amine	939
137. Thiele, Johannes , Ueber Condensationsproducte des Indens und Fluorens	851	153. Bamberger, Eug. , Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf β -Arylhydroxylamine	941
138. Willgerodt, C. , Ueber die Darstellung von Jodoso- und Jodo-Verbindungen	853	154. Bamberger, Eug., u. Tschirner, Fred. , Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf β -Arylhydroxylamine	955
139. Potrenko-Kritschenko, P., u. Kasanezky, P. , Zur Kenntniss der Ketoxime	854	155. Sachs, Franz , Ueber Condensationen von aromatischen Nitroverbindungen mit Methylenderivaten	959
140. Harries, C. , Ueber Citronellalacetal	857	156. Henke, M. , Condensation von Benzyleyanid mit Fumarsäureester	966
141. Baeyer, Adolf, u. Villiger, Victor , Ueber die Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone	858	157. Albert, R., u. Buchner, R. , Hefepresssaft und Fällungsmittel	971
142. Tambor, J. , Ueber einige Indogenide der Pyrazolreihe	864		
143. Schmidt, Julius , Ueber die elektrolytische Oxydation von Ketoximen — eine neue Bildungsweise aliphatischer Nitroverbindungen	871		
144. Tiemann, Ferd. , Ueber die beiden raumisomeren Formen des Citrals	877		
145. Kerschbaum, M. , Ueber die aldehydischen Bestandtheile des Verbenaöles und über Verbenon	885		

	Seite		Seite
158. Bois, H. du, u. Liebknecht, O., Molekulare Suszeptibilität der Salze seltener Erden	975	160. Gabriel, S., u. Colman, J., Ueber die Einwirkung von Natriumalkylaten auf Phthalylglycinester und dessen Homologe	980
159. Rosenheim, Arthur, u. Schilling, Johannes, Ueber Salze des Thoriums	977	161. Gabriel, S., u. Colman, J., Ueber 4-Oxylsocarbestyryl . .	998

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Albert, R. 971.	Henze, M. 966.	Schilling, J. 977.
Baeyer, A. 858.	Howells, V. A. 841.	Schmidt, J. 871.
Bamberger, E. 941. 956.	Kasanezki, P. 854.	Seitz, E. 817.
Bischoff, C. A. 924. 931.	Keppeler, G. 898.	Strömholm, D. 823.
Bohm, C. 919.	Kerschbaum, M. 885.	Tambor, J. 864.
Bois, H. du 975.	Liebknecht, O. 975.	Thiele, J. 851.
Buchner, E. 971.	Nasf, E. 905. 912.	Tiemann, F. 877.
Bullheimer, F. 817.	Pauly, H. 919.	Tschirner, F. 955.
Colman, J. 980. 996.	Perrier, G. 815. 816.	Uhlmann, F. 905. 912.
Gabriel, S. 980. 996.	Petrenko-Kritschenko, P. 854.	Villiger, V. 858.
Goldschmidt, H. 898.	Rosenthal, A. 977.	Willgerodt, C. 841. 853.
Haussermann, C. 989.	Sachs, F. 959.	
Harries, C. 867.		

Inhaltsangabe zu No. 7.

	Seite		Seite
Sitzung vom 9. April 1900 . . .	1001	177. Engels, Otto, Ueber Anlage-	
Mittheilungen:		rung von Formaldehyd an	
162. Le Bel, J. A., Asymmetri-	1008	α - γ -Lutidin und Spaltung	
scher Stickstoff		des α - γ -Lupetidins in seine	1087
163. Aschan, Ossian, Ueber	1006	178. Engler, C., Ueber Activi-	
Camphan		rung des Sauerstoffs. (4. Mit-	
164. Ley, H., Beiträge zur Chemie	1010	theilung)	1090
des Quecksilbers. II.		179. Engler, C., Ueber Activi-	
165. Weinland, R. F., u. Frause,	1015	rung des Sauerstoffs. (5. Mit-	
H., Ueber Verbindungen der		theilung)	1097
Tellursäure mit Jodaten		180. Engler, C., Ueber Activi-	
166. Büttger, Wilhelm, Ueber	1019	rung des Sauerstoffs. (6. Mit-	
die Bestimmung des Mangans		theilung)	1109
als Pyrophosphat		181. Rosenheim, Arthur, u. Cohn,	
167. Lachman, Arthur, Ueber	1023	Robert, Ueber Metalldoppel-	
das Diäthylhydroxylamin		rhodanide. (Vorläufige Mit-	
168. Lachman, Arthur, Ueber	1030	theilung)	1111
das Bewand'ache Triäthyl-		182. Mohr, E., Ueberführung von	
aminoxid		Lutidindicarbonsäureester in	
169. Lachman, Arthur, Ueber	1035	Diamidolutidin. (Vorläufige	
das fünfwerthige Stickstoff-		Mittheilung)	1114
atom		183. Kütz, A., Beweglichkeit der	
170. Winkler, Clemens, Ueber	1040	Wasserstoffatome in den Di-	
die Darstellung von Schwefel-		sulfonen, Trisulfonen und	
wasserstoffgas und Schwefel-		Tetrasulfonen	1120
wasserstoffwasser		184. Marekwald, W., Ueber die	
171. Vauquo, L., u. Uhlfelder,	1048	Farbe der Pikrinsäure und	
E., Ueber organische Pero-		ihrer Lösungen.	1128
xyde. (4. Mittheilung)		185. Rape, Hans, Ueber Cineol-	
172. Scholl, Roland, u. Nörr,	1052	säure	1129
Wilhelm, Ueber die Ein-		186. Goldschmidt, Heinrich, u.	
wirkung von Bromcyan und		Osian, Lazar, Zur Kenntniss	
Aluminiumchlorid auf Benzol-		des Acetessigesters. (2. Mit-	
kohlenwasserstoffe und Phe-		theilung)	1140
noläther		187. Harries, C., u. Klamt, E.,	
173. Busch, M., u. Bauer, P.,	1058	Ueber die Einwirkung von	
Ueber die Products der Ein-		Rhodanessigsäure auf Phenyl-	
wirkung von Hydrazin auf		hydrazin	1152
Thioharnstoffe		188. Willstätter, Richard, Syn-	
174. Sommer, F., Ueber <i>m</i> -Xylyl-	1078	these der Hygrinsäure	1160
amin und <i>m</i> -Methylphenyl-		189. Willstätter, Richard, Zur	
äthylamin		Kenntniss der Einwirkung	
175. Ladenburg, A., u. Scholtze,	1081	von Kaliumpermanganat auf	
K., Ueber α, α_1 -Methylpyri-		Basen	1167
dincarbonsäure		190. Willstätter, Richard, u.	
176. Schlossberg, J., Zur Kennt-	1082	Iglauer, Fritz, Reduction	
niss einiger Racemkörper		von Tropinon zu Tropin und	
		Tropan	1170
		Berichtigungen	1176

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Aschan, O. 1006.	Köts, A. 1120.	Rupe, H. 1129.
Bauer, P. 1058.	Lachman, A. 1022, 1030. 1036.	Schlossberg, J. 1082.
Böttger, W. 1019.	Ladenburg, A. 1081.	Scholl, R. 1052.
Busch, M. 1058.	Le Bal, J. A. 1008.	Scholtze, K. 1081.
Cohn, R. 1111.	Ley, H. 1010.	Sommer, F. 1078.
Engels, O. 1087.	Markwald, W. 1128.	Uhlfelder, E. 1048.
Engler, C. 1090. 1097. 1109.	Mohr, E. 1114.	Vanino, L. 1048.
Goldschmidt, H. 1140.	Nörr, W. 1052.	Weinland, R. F. 1015.
Harriss, C. 1152.	Oslan, L. 1140.	Willstätter, R. 1160. 1167. 1170.
Iglauer, F. 1170.	Prause, H. 1015.	Winkler, C. 1040.
Klamt, E. 1152.	Rosenheim, A. 1111.	

Inhaltsangabe zu No. 8.

	Seite		Seite
Sitzung vom 28. April 1900	1177	triumxylenolate und α -Brom-	
Mittheilungen:		fettsäureester	1261
191. Hilger, A., u. Dreyfus,		206. Bischoff, C. A., Studien über	
W. E., Ueber Tragant, ein		Verkettungen. XLVI. Carva-	
Beitrag zur Kenntniss der		rol-, Thymol-, Pseudocume-	
Pflanzenschleime	1178	nol-Natrium und α -Bromfett-	
192. Fromm, Emil, Ueber Sade-		säureester	1269
baumöl. (Oleum Sabinse.)		207. Smith, Robert H., u.	
(II. Mittheilung). I. Das		Tollens, B., Ueber Verbind-	
Terpen. II. E. Fromm u.		ungen der Fructose (Lösungs-	
W. Lischke: Sabinol und		lose) mit den Haloidsalzen	
α -Tansocetogendicarbonsäure,		der Erdalkalimetalle, sowie	
deren Abbau und Constitution.		über die Oxydation der	
III. Die Säuren	1191	Fructose	1277
193. Hardin, D., Ueber die Bil-		208. Smith, Robert H., u.	
dungsreaktionen der Safranine	1212	Tollens, B., Untersuchungen	
194. Knerr, Ludwig, Ueber eine		über die Polarisation und die	
bequeme Methode zur Dar-		Reduktionskraft der Sorbose	1285
stellung des Acetylaceton	1219	209. Fittig, Rudolph, Ueber	
195. Gray, Thomas, Synthesen		isomere Phenylparaconsäuren	1294
mit Acetylaceton. (I. Mit-		210. Fittig, Rudolph, Bildung	
theilung).	1220	von Oxaloesigsäure bei der	
196. Pawlowski, Br., Ueber		Oxydation mit übermangan-	
Dichte, Brechungsvermögen		saurem Kalium in alkalischer	
und Gehalt der Lösungen		Lösung	1295
von Natriumwolframat	1228	211. v. Pechmann, H., u. Ansel,	
197. Pinner, A., Ueber Pyridin-		Otto, Ueber Oxyäthyliden-	
carbonensäuren	1225	oxanilid	1297
198. Pinner, A., u. Lewin, J.,		212. Auwers, K., Ueber die Con-	
Ueber $\alpha\alpha'$ -Methylpyridincar-		stitution der Oxyazokörper	1302
bonensäure	1230	213. Witt, Otto N., u. Theol,	
199. Schaer, Ed., Zur Frage der		Walther, Beiträge zur Kennt-	
hygienischen Bedeutung der		niss der Ceriterden	1315
Nitrite im Trinkwasser	1232	214. Borsche, Walther, Zur	
200. v. Lengyel, Béla, Ueber		Kenntniss des Benzolazosal-	
radioactives Baryum. (Vor-		icylaldehyds	1325
läufige Notiz)	1237	215. Hofmann, K. A., Ueber	
201. Hill, H. B., Notiz über		das Mercarbid $C_2Hg_6O_4H_2$	1328
2,6-Diphenyl-4-nitrophenol		216. Hofmann, K. A., u. Sand,	
und 2-Phenyl-4-nitrophenol	1241	Julius, Ueber das Verhalten	
202. Claisen, L., u. Haase, E.,		von Mercurisalzen gegen	
Ueber die Acetylierung des		Olefine	1340
Acetessigesters	1242	217. Sand, Julius, u. Hofmann,	
203. Jolles, Adolf, Ueber eine		K. A., Einwirkung von Pro-	
quantitative Reaction bei den		pylen und Butylen auf Mer-	
Ursäuren und Purinderivaten	1246	curisalze	1353
204. Bischoff, C. A., Studien über		218. Sand, Julius, u. Hofmann,	
Verkettungen. XLIV. Die		K. A., Einwirkung von Allyl-	
drei Natriumkresolate und		alkohol auf Mercurisalze	1358
α -Bromfettsäureester	1249	219. Junghahn, Alfred, Ueber	
205. Bischoff, C. A., Studien über		die Sulfonsäuren der Acet-	
Verkettungen. XLV. Na-		Xylide	1344

	Seite		Seite
220. Junghahn, Alfred, u. Neumann, Max, Ueber Amidocobenzoltrianfossure . . .	1866	Verkettungen. XLVIII. Guajacolderivate	1892
221. Traube, Wilhelm, Ueber eine neue Synthese des Guanins und Xanthins . . .	1871	225. Bischoff, C. A., Studien über Verkettungen. XLIX. Derivate der drei Oxybenzoesäureäthylester	1898
222. Traube, Wilhelm, u. Wedelstädt, Ernst v., Zur Kenntniss des Phenylcyanamids	1888	226. Molinari, Ettore, Umwandlung von Pyrocinchonsäureanhydrid in die fumaroide Form der Pyrocinchonsäure	1408
223. Bischoff, C. A., Studien über Verkettungen. XLVII. Natriumnaphtolate und α -Bromfettsäureäthylester	1886	227. Bamberger, Eugen, Berichtigung	1419
224. Bischoff, C. A., Studien über		228. Kerschbaum, M., Berichtigung	1420
		Berichtigungen	1420

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Ansel, O. 1297.	Hardin, D. 1212.	Pawlewski, B. 1228.
Anwers, K. 1302.	Hilger, A. 1178.	v. Pechmann, H. 1297.
Bamberger, E. 1419.	Hill, H. B. 1241.	Pinner, A. 1225. 1230.
Bischoff, C. A. 1249. 1261. 1369. 1886. 1892. 1898.	Hofmann, K. A. 1826. 1840. 1853. 1858.	Sand, J. 1840. 1856. 1858.
Borsche, W. 1895.	Jolles, A. 1246.	Schaer, E. 1282.
Claisen, L. 1242.	Junghahn, A. 1864. 1866.	Smith, E. H. 1277. 1285.
Dreyfus, W. E. 1178.	Kerschbaum, M. 1420.	Theel, W. 1815.
Fittig, R. 1294. 1295.	Kuort, L. 1219.	Tollens, B. 1277. 1285.
Fromm, E. 1191.	v. Lengyel, B. 1287.	Traube, W. 1871. 1888.
Gray, T. 1220.	Lewin, J. 1280.	v. Wedelstädt, E. 1338.
Haase, E. 1342.	Molinari, E. 1408.	Witt, O. N. 1815.
	Neumann, M. 1866.	

